Über die

partielle elektrolytische Reduktion aromatischer Polynitrokörper bei Gegenwart von Vanadinsalzen.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

MCAD. LUDWIGSHAFEN BIBL.

Vorgelegt von

Fritz Jakob

aus Ludwigshafen a. Rh.

Referent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1908.

Erlangen 1908.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0017

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Der präparativ arbeitende organische Chemiker hat es im Allgemeinen in der Hand, durch geeignete Auswahl aus dem grossen Gebiete der zur Verfügung stehenden Reduktionsmittel und durch Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen den Verlauf eines Reduktionsprozesses so zu leiten, dass die verschiedenen Körper, deren Entstehung möglich ist, seien es nun partiell oder total reduzierte, auch in der Tat erhalten werden. Noch nicht in dem ganz gleichen Masse hat dies zur Zeit für die Darstellung organischer Reduktionsprodukte auf elektrolytischem Wege Geltung. Zwar haben wir durch die zahllosen Untersuchungen über die Reduktion der Nitrokörper es gelernt, die einzelnen Reduktionsstufen mühelos und in ausgezeichneten Ausbeuten herzustellen, zwar können wir durch Anwendung von Elektroden mit grosser Überspannung auch so kräftige Reduktionen erzielen, dass die Elektrochemie hier, wie auf dem Gebiete der Darstellung weitgehend oxydierter anorganischer Körper, den rein präparativen Methoden überlegen ist, aber wenn es sich darum handelt, bei mehrfach substituierten Verbindungen nur einen einzelnen Substituenten der Reduktion zu unterwerfen, versagen gar vielfach die elektrochemischen Methoden. Und doch haben wir von vornherein allen Grund zur Behaup-

tung, dass speziell die Elektrochemie berufen ist, derartige Reduktionen auszuführen. Der Beweis für diese Behauptung ist sehr einfach. Dem präparativ arbeitenden Chemiker stehen immerhin nur eine beschränkte Anzahl, mag diese Zahl auch noch so gross scheinen, von Reduktionsmitteln zur Verfügung, deren Reduktionseffekt ein für allemal durch ihre chemische Natur festgelegt ist. Der Elektrochemiker hingegen verfügt durch den elektrischen Strom über eine sozusagen unendliche Reihe bis in die feinsten Einzelheiten kontinuierlich variierbarer Reduktionsmöglichkeiten. Denn durch Einhaltung bestimmter Stromverhältnisse wird ein ganz bestimmtes, beliebig wählbares Potential erzielt — in den rein chemischen Reduktionsmitteln liegen uns von vornherein gegebene Reduktionspotentiale vor — und das Potential ist es, wie wir besonders aus Habers Untersuchungen wissen, das den Reduktionsverlauf bestimmt. Theoretisch gesprochen: Jeder Prozess, der vor sich geht, spielt sich mit einem ganz bestimmten ihm eigentümlichen Potential ab, und umgekehrt muss bei Einhaltung eben dieses Potentials gerade und ausschliesslich dieser Prozess vor sich gehen. Um nicht zu Missdeutungen Anlass zu geben, sei gleich hier bemerkt, dass, wie dies Haber und Russ[1]) gezeigt haben, infolge des katalytischen Einflusses des Kathodenmaterials an verschiedenen Metallen das gleiche Potential, bei verschiedenen Elektroden zu verschiedenen Produkten führen kann, bezw. dasselbe Produkt ein anderes Potential bedingt. Dass dieser Theorie vom Einfluss des Potentials nicht die praktische Bestätigung fehlt,

1) Z. f. phys. Ch. 47. 256.

beweisen wohl am besten Habers Arbeiten[1]) selbst, dem es gelang, durch Einhaltung bestimmter und begrenzter Kathodenpotentiale die stufenweise Reduktion des Nitrobenzols ausführen und dadurch den Reduktionsverlauf vollkommen zu klären. Analoge Versuche, die sich auf Oxydationen beziehen, liegen vor von Dony-Hénault[2]) und von Coehn[3]). Wie kommt es nun, dass trotz der verlockenden Aussicht, durch Regelung des Potentials und damit des Druckes, unter dem die Jonen zur Entladung und Einwirkung gelangen, jedes denkbare Elektrolysenprodukt herstellen zu können, auf dem Gebiet der partiellen Reduktion noch so geringe Erfolge aufzuweisen sind? Der Grund dafür dürfte neben der Schwierigkeit der Bestimmung des notwendigen Potentials vor allem darin gesucht werden, dass wir bei Einhaltung dieses Potentials wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit organischer Verbindungen im allgemeinen genötigt werden, mit Strömen zu arbeiten, die für die präparative Darstellung bedeutungslos sind. So war in der Tat Dony-Hénault gezwungen, mit Stromdichten von etwa $\frac{1}{100}$ Ampère / qdm zu operieren.

In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht, die notwendige Innehaltung eines bestimmten, gleich bleibenden Potentials auf indirektem Wege zu erzielen und zwar wurde dies durch Anwendung eines Wasserstoffüberträgers zu erreichen gesucht. Als Überträger wurden Vanadinverbindungen gewählt. Die Anwendung von Vanadin, ebenso, wie die einer Reihe von ähnlichen Körpern, zur elektolytischen

1) Z. f. El. 4. 506. Z. f. phys. Ch. 32. 193.
2) Z. f. El. 6. 533.
3) Z. f. El. 7. 681.

Reduktion und Oxydation im Allgemeinen, ist den Höchster Farbwerken patentiert [1]). Als Beispiele führen sie in der Patentschrift die Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon, von Anilin zu Chinon und die Reduktion von Azobenzol und Axoxybenzol zu Benzidin an, wobei in den einzelnen Fällen die verschiedenen Reduktionsstufen zur Anwendung gelangen. Die Idee, welche der Anwendung des Vanadins zur partiellen Reduktion speziell zu Grunde liegt, und die selbstverständlich auch für analoge Überträger und für die Oxydation gilt, ist die folgende: Der elektrische Strom reduziert primär die Vanadinverbindungen, die wegen ihrer grossen Reaktionsgeschwindigkeiten ausgezeichnete Depolarisatoren sind. Mit der Zunahme der Menge der niederen Oxydationsstufe steigt [2]) das Eigenpotential der Lösung stetig, bis es einen Betrag erreicht, bei dem der organische Körper, der zur Einwirkung gelangen soll, im stande ist, eine Umsetzung mit der vorliegenden Vanadinmischung einzugehen. Durch diesen rein chemischen Prozess wird das Vanadin wieder oxydiert, der elektrische Strom reduziert es dann von neuem und so geht das wechselnde Spiel weiter. Der organische Körper wird also der primären Einwirkung des elektrischen Stro-

1) D.R.P. 172654. 2. Juli 1906.

2) Die im Folgenden angewandte Bezeichnungsweise der Potentiale wurde im Anschluss an Försters Elektrochemie wässriger Lösungen (S. 100. 165) gewählt. Hiebei wird besonders aus mathematischen Gründen der Elektrode das Vorzeichen der Ladung der Lösung erteilt. Kathodische Polarisation macht also positiv und anodische negativ. Im gleichen Sinn sind auch die für die Potentiale üblichen Bezeichnungen, wie wachsen, steigen, Vergrösserung, hoch, stark, gross, oberhalb, jenseits bei positiveren Potentialwerten angewendet und die gegenteiligen Ausdrücke bei negativeren.

mes ganz entzogen und verdankt seine Reduktion nur einer sekundären, rein chemischen Reaktion.

Um uns die Vorteile dieser Übertragungs-Elektrolysen für partielle Reduktion klar zu machen, wollen wir einen konkreten Fall, z. B. die Reduktion eines Dinitrokörpers einmal ohne und einmal mit Zusatz von Vanadin betrachten! Ist nur der Dinitrokörper vorhanden, so muss er allein die ganze Stromintensität im Momente des Entstehens auch verbrauchen. Die Nitrogruppe depolarisiert zunächst gut, die primär entstehende Hydroxylaminverbindung hingegen hat nur geringe Depolarisationsfähigkeit. Die Folge wird sein, dass der Wasserstoffdruck und damit das Potential steigt und dass der Strom auch die zweite Nitrogruppe angreift oder dass sich Kondensationsprodukte bilden. Die so entstandenen Reduktions- und Kondensationsprodukte können nun ihrerseits weiter reduziert werden, sei es dass hiebei total reduzierte Verbindungen entstehen, sei es, dass leicht zu weiteren chemischen Umsetzungen neigende Zwischenverbindungen sich bilden, kurz die Reaktionsverhältnisse werden äusserst kompliziert. Ganz anders ist die Lage, wenn wir die Reduktion bei Gegenwart unseres Depolarisationskatalysators verlaufen lassen, der neben seiner Rolle als Wasserstoff-Überträger gewissermassen auch als Puffer zwischen den Elektrizitätsmengen und dem organischen Körper wirkt. Die Vanadinverbindung vermag es — immer den idealen Fall vorausgesetzt — die ganze Strommenge beim Entstehen aufzunehmen und infolge der grossen Reaktionsgeschwindigkeit zweier nicht unmittelbar aufeinander folgender Oxydationsstufen, wie etwa zweiwertiges und vierwertiges Vanadin, mit der

sie sich zu der dazwischen liegenden Stufe vereinigen [1]), ist es ausgeschlossen, dass hiebei ein Gemisch von mehr wie zwei Reduktionsstufen nebeneinander bestehen kann. Es handelt sich also bei der Reduktion von Vanadin und von ähnlichen Körpern um Reaktionen, die entsprechend der Nernst'schen Formel für das Potential von Oxydations- bezw. Reduktionsmitteln

$$\varepsilon = \frac{0{,}002}{a} T \log k \frac{c_{R^n}}{c_{R^{n+a}}},$$

wobei c_{R^n}, bezw. $c_{R^{n+a}}$ die Konzentration der verschiedenwertigen Jonen bedeutet, in jedem Moment ein ganz bestimmtes, nur von dem gegenseitigen Verhältnis der beiden Reduktionsstufen abhängiges Potential aufweisen. Wir haben also jetzt den grossen Vorteil erzielt, dass wir dem Elektrolyten ein wohl definiertes Potential aufzwingen, und dieses Potential seinerseits bedingt auch für den organischen Körper nach den Vorstellungen, die wir im Vorausgehenden über den Einfluss des Potentials auf den Reaktionsverlauf gemacht haben, einen ganz bestimmten Vorgang, etwa den Übergang der Nitrohydroxylaminverbindung in das Nitroamin. Die Bildung von Kondensationsprodukten durch Zusammentritt einzelner Zwischenstufen des organischen Körpers, wie z. B. der Nitroso- und Hydroxylaminstufe zu Azoxykörpern, ist hiebei nicht ausgeschlossen. Ob und in welchen Mengen solche Kondensationen stattfinden, hängt ja lediglich von dem Verhältnis der Reaktionsge-

---

1) Thomas F. Rutter. Z. f. an. Ch. 52, 368 und Dr. Dissert. Die katalytischen Eigenschaften des Vanadins. Leipzig 1906. S. 11.

schwindigkeit ab, mit der die organischen Zwischenstufen einerseits mit dem Vanadin und andererseits unter sich reagieren. Hingegen haben wir, im Gegensatz zu den Verhältnissen ohne Vanadin, wenn nur einmal die Übertragung des Wasserstoffs begonnen hat, viel günstigere Bedingungen für die Konstanz des Potentials und die Einheitlichkeit des organischen Reduktionsproduktes geschaffen. Denn dadurch, dass die Vanadinlösung mit dem ihr eigenen Potential im ganzen Elektrolyten gleichmässig verteilt ist, ist die Reduktion des organischen Körpers nicht mehr auf die kleine Grenzschicht zwischen Kathode und Flüssigkeit beschränkt, sondern erfolgt überall im Elektrolyten. Durch diese ungeheure Vergrösserung der wirksamen Reaktionsfläche machen wir also die Elekrolyse unabhängig von den ungünstigen, zu Potentialsteigerung führenden Verarmungserscheinungen an der Kathode und arbeiten trotz der verwendeten hohen Ströme unter ähnlich günstigen Potentialbedingungen, wie sie bei den für praktische Zwecke ungeeigneten kleinen Stromdichten vorliegen würden. So wäre, wie gesagt, der ideale Fall. Bei der praktischen Ausführung der Elektrolyse müssen noch eine Reihe anderer Umstände in Betracht gezogen werden. Die direkte Einwirkung des Stromes braucht sich nicht allein auf den Überträger zu beschränken, sondern kann sich auch auf den organischen Körper erstrecken. Allerdings wird er sich — dies ist für das Gelingen solcher Übertragungselektrolysen von besonderer Wichtigkeit — bei den schlecht polarisierenden Reduktionsstufen, die leicht Anlass zu Unregelmässigkeiten geben könnten, vornehmlich dem guten Depolarisator, eben dem Wasserstoff-Überträger zuwenden. Dann

bleibt eventuell das Umsetzungsverhältnis zwischen Wasserstoff-Überträger und organischem Körper nicht immer das Gleiche, da ja die Konzentration der organischen Verbindung immer mehr abnimmt und dafür die des Reaktionsproduktes steigt. Dieses Produkt kann allenfalls seinerseits wieder bei dem gegebenen Potential mit einer gewissen Geschwindigkeit auf den anorganischen Körper einwirken. Ferner sind, wie schon für den theoretischen Fall ausgeführt, Kondensationen und Umlagerungen möglich und auch bei dem anorganischen Produkt sind Nebenprozesse, z. B. durch Bildung komplexer Salze, denkbar. Auch der Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur, der wohl im wesentlichen auf Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist, macht sich geltend und ebenso ist die Wahl des Elektrodenmaterials aus dem gleichen Grunde auch bei diesen Übertragungselektrolysen von wesentlicher Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Prüfung der Verwendbarkeit des Vanadins in dem eben ausgeführten Sinn im wesentlichen die Reduktion von Polynitrokörpern in schwefelsaurer Lösung untersucht. Über die partielle Reduktion von Polynitrokörpern auf elektrochemischem Wege liegen bis jetzt nur wenig Arbeiten vor. Elbs hat in seiner ersten grossen Abhandlung [1]) über die Elektroreduktion von Nitrokörpern auch über Dinitrophenol und Pikrinsäure einige Angaben gemacht. In schwefelsaurer Lösung sollen dabei hauptsächlich Diamine und undefinierbare amorphe Körper neben geringen Mengen

1) J. f. pr. Ch. 43. 39.

von Monaminen entstehen. Aus Dinitrobenzol und Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 erhielt Gattermann [1]) in stark schwefelsaurer Lösung Diaminophenol und Diaminokresol. In neuerer Zeit hat Weyprecht [2]), ein Schüler Elbs, dessen Untersuchungen wieder aufgenommen; doch kam er bei dem von ihm untersuchten Körpern Dinitrobenzol, Dinitrotoluol 1 : 2 : 4, Dinitrophenol und Pikrinsäure zu sehr ungünstigen Resultaten. Er erhielt bei seinen Reduktionen, die er gewöhnlich an Blei oder manchmal an Nickel bei ziemlich hohen Stromdichten unter den wechselndsten Bedingungen ausführte, im allgemeinen die total reduzierten oder schmierige und amorphe Produkte und nur beim Dinitrophenol und der Pikrinsäure konnten daneben, wenn auch nur in ganz geringen Mengen, die Monamine aufgefunden werden. Erst Brand [3]) ist es in neuester Zeit und zwar auf ganz anderem Wege, wie mir und von ganz anderen Absichten geleitet gelungen, die partielle Reduktion zu erzielen. Dabei erhielt er einerseits, je nachdem ob er in schwach alkalischer oder fast neutraler Lösung elektrolysierte, Dinitroazoxykörper bezw. Nitrohydroxylamine und andererseits in sauerer Lösung die Monamine. Zur Darstellung der Monamine arbeitet er unter Anlehnung an das bekannte Böhringer'sche Verfahren [4]) mit Kupfer- bezw. Nickel-Elektroden unter Zusatz von Kupferchlorid in stark salzsaurer, alkoholischen Lösung. Bei Beginn der vorliegenden Arbeit waren

1) B. 26. 1847. B. 26. 990.

2) Rudolf Weyprecht. Elektrochemische Reduktion aromatischer Di- und Trinitrokörper. Inauguraldissertation Giessen 1902.

3) Ber. 38. 4006. Ber. 40. 3324.

4) D.R.P. 116942 und 117009.

die Untersuchungen über das Dinitrobenzol bekannt, während die in Gemeinschaft mit Zöller ausgeführten Untersuchungen über die beiden Dinitrotoluole zu einem Zeitpunkt veröffentlicht wurden, als die entsprechenden Versuche bei meiner Arbeit schon abgeschlossen waren.

Wie hier gleich vorweg genommen sein soll, konnte ich in allen untersuchten Fällen die bezweckte partielle Reduktion durchführen und zwar im Allgemeinen mit sehr guten Ausbeuten. Eine Erscheinung, die dabei zu Tage trat, soll ihrer allgemein theoretischen Bedeutung wegen gleich hier besprochen werden! Bei einer Reihe der untersuchten Verbindungen wurden in der ziemlich stark schwefelsauren Lösung Azoxykörper als Nebenprodukte in recht beträchtlicher Menge erhalten. Die Entstehung von Azoxykörpern in saurer Lösung ist etwas Aussergewöhnliches, und in den beobachteten Fällen entstehen sie meist nur in untergeordneten Mengen. So gibt Häussermann [1]) die Entstehung von Azoxybenzol als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Reduktion einer alkoholisch schwefelsauren Lösung von Nitrobenzol an. Beim Dinitrotoluol hat Weyprecht, wie schon erwähnt, das 4,4'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol in geringen Mengen erhalten, und endlich hat Flürscheim [2]) die Bildung von Azoxykörpern auf rein chemischem Wege mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Polynitroverbindungen beschrieben. Die Entstehung dieser Azoxykörper ist einmal deshalb interessant, weil sie uns zeigt, dass das Haber'sche Reduktionsschema für saure Lösung wohl auch für

1) Chem. Ztg. 1893. 129.

2) J. f. pr. Ch. 71. 497.

die Polynitroverbindungen — auch Flürscheim weist darauf hin — richtig ist, wenn sich auch in dem rein chemischen Verhalten der einzelnen Zwischenprodukte einige Unterschiede zeigen dürften. Der Verlauf der Reduktion geht also wohl auch hier über die Nitroso- und Hydroxylaminstufe, da sich nur so die Bildung des Azoxykörpers ungezwungen erklären lässt nach dem Schema:

$$RNO + RNHOH = RN\overset{O}{<}NR + H_2O$$

Der Annahme Löb's, dass in saurer Lösung direkt durch Sauerstoffentziehung aus der Nitroverbindung die Azoxykörper und aus diesen bezw. den Azokörpern durch Wasserstoffanlagerung sich die Amine bilden, dürfte die Tatsache entgegenstehen, dass sich hier der Azoxykörper in grösserer Menge neben dem Amin bildet, ohne selbst der Weiterreduktion anheimzufallen.

Andererseits liegt das Interessante an der Bildung der Azoxykörper darin, dass sie uns einen deutlichen Hinweis darauf gibt, welche Stufe durch ihr Verhalten die Hauptursache für die schlechten Resultate bei der gewöhnlichen Elektrolyse von Polynitrokörpern ist. Diese Stufe liegt wohl im Hydroxylaminstadium, eine Vermutung, die auch Brand macht und für die wir hier eine Stütze bringen. Unter dem Einfluss der negativen Nitro-Gruppe hat die Beständigkeit des Hydroxylamins zu- und in gleicher Weise die ohnehin kleine Depolarisationskraft abgenommen. Infolgedessen fällt diese Gruppe nur schwer der Weiterreduktion anheim. Da der Strom deshalb die zweite Nitrogruppe angreifen muss, und gerade die Hydroxylamingruppe zu allen möglichen Konden-

sationen und Umsetzungen befähigt ist, erklärt sich, warum man bei der gewöhnlichen Elektrolyse Polyamine und soviel Nebenprodukte erhält.

Endlich sei hier noch auf die schon angezogenen Arbeiten von Flürscheim hingewiesen, der aus der Tatsache der Entstehung von Azoxykörpern bei Polynitroverbindungen in sauerer Lösung Schlüsse auf Substitutionsgesetze in aromatischen Verbindungen zieht.

Experimenteller Teil.

A. Potential- und Reduktionsspannungsmessungen.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, welche Stufe des Vanadins auf den organischen Depolarisator einwirken muss, wenn man zu den gewünschten Resultaten gelangen will und um eine Orientierung über die Wahrscheinlichkeit des Gelingens der Umsetzung zu erhalten, bestimmte ich zunächst die Eigenpotentiale der verschiedenen Stufen des V, da hierüber die Messungen Rutters damals noch nicht vorlagen. Die Ausführung der Messung der Eigenpotentiale geschah in der üblichen Weise nach Ostwald durch Kompensation des Elementes, das aus einer in Vanadinlösung tauchenden platinierten Platinelektrode mit einem Normalelektrode gebildet wurde. Als Nullinstrument diente das Kapillarelektrometer, als Normalelektrode wurde die Merkurosulfatelektrode benutzt. Die Lösungen der einzelnen Vanadinstufen, die etwa $\frac{4}{5}$ Grammatome V im Liter und ca. 1 Mol. Schwefelsäure enthielten, wurden folgendermassen hergestellt: Das fünfwertige Vanadin (Vanadinsäure) erhielt ich durch elektrolytische Oxydation des vierwertigen. Das vierwertige (Vanadylsulfat) bekam ich durch Reduktion der Vanadinsäure mit schwefeliger Säure. Das drei-

wertige (Vanadisulfat) endlich bereitete ich durch elektrolytische Reduktion der vierwertigen Stufe an platiniertem Platin, wobei sich kein zweiwertiges (Vanadosulfat) bildet [1]). Die Werte stellten sich in allen Fällen rasch ein und blieben gut konstant. In der folgenden Tabelle sind die direkt gemessenen und die unter Zugrundelegung des Potentials der 1fach norm. Merkurosulfatelektrode —0,69 Volt gegenüber der Wasserstoffelektrode umgerechneten Werte e_h verzeichnet.

Oxydationsstufe	direkt gemessen	e_h
Vanadinsäure	—0,48 Volt	—1,17 Volt
Vanadylsulfat	—0,07 »	—0,76 »
Vanadisulfat	+0,46 »	—0,23 »

Diese Werte stimmen im allgemeinen mit den von Rutter am blanken Platin gemessenen gut überein [2]). Zu bemerken ist hiebei, dass auf grosse Genauigkeit von vornherein kein Nachdruck gelegt werden brauchte, da ja für die Reduktion die einzelnen Stufen direkt nicht in Frage kommen, sondern nur die Mischung zweier Stufen.

Die beobachteten Eigenpotentiale deuteu durch die grossen Intervalle ihrer Werte darauf hin, dass die Durchführung der beabsichtigten Elektrolysen Aussicht auf Erfolg hat. Um noch einen sicheren Anhaltspunkt für das Gelingen zu haben, wurde eine weitere Grösse bestimmt, die im Folgenden der Einfachheit wegen mit »Reduktionsspannung« bezeichnet werden soll.

1) Z. f. El. 12. 230.

2) Für das Vanadylsulfat, das er durch Behandeln von Vanadinsäure mit schwefeliger Säure, Konzentrieren, Ausfällen mit Alkohol und Aufnahme in Wasser gewann, fand er in $^1/_{10}$ molekularer Lösung nur —0,628 Volt.

Die eigentliche Reduktionsspannung ist selbstverständlich identisch mit dem Werte des Eigenpotentials. Wenn daher eine von aussen angelegte Spannung diesen Wert überschritten hat, muss sofort eine Elektrolyse einsetzen. Aber dadurch bildet sich eine gewisse Menge der niederen Oxydationsstufe. Da das Eigenpotential durch das Verhältnis der niederen zu höheren Oxydationsstufe (siehe Formel Seite 10!) bedingt ist, ruft anfangs, trotzdem die Änderung mit dem Logarithmus erfolgt, schon ein ganz kleiner Konzentrationsbetrag der niederen Stufe ein sehr bedeutendes Anwachsen des Eigenpotentials der Lösung hervor. Zur Überwindung dieses vergrösserten Potentials muss auch die von aussen angelegte Spannung in gleichem Masse gesteigert werden. Durch die Elektrolyse wird aber von neuem Vanadin reduziert und dadurch wächst seinerseits wieder das Eigenpotential und somit auch die zur Elektrolyse nötige äussere Spannung. Dieser Zustand, bei dem die äussere Spannung immer wieder durch das Eigenpotential paralysiert wird und somit nicht zu einer beträchtlichen Vergrösserung des durch den Elektrolyten gehenden Stromes dienen kann, geht so lange weiter, bis das Gebiet erreicht ist, in dem eine weitere Vermehrung der niederen Oxydationsstufe nur noch ein mässiges Ansteigen des Potentials hervorruft. Eine Erhöhung der Spannung hat jetzt auch eine Erhöhung der Stromstärke zur Folge. Wenn wir also bei stetig steigender Spannung die Spannungs-Stromkurve aufnehmen, werden wir hier eine Unstetigkeit finden und die entsprechende Spannung ist es, die als »Reduktionsspannung« bezeichnet werden soll. Sie zeigt also an, dass von diesem Wert

an eine stärkere Elektrolyse vor sich geht. Behält man die soeben durchgeführte Ableitung im Auge und bedenkt, dass im Gegensatz zur Zersetzungsspannung, eine Vermehrung des Reduktionsproduktes immer noch eine, wenn auch nicht mehr sehr beträchtliche Vergrösserung der Mindestspannung bedingt, so ist es von vornherein klar, dass der Knickpunkt in den Spannungs-Stromkurven nicht mit der Schärfe wie bei der Zersetzungsspannungsbestimmung zu erhalten ist. Die Messung dieser Reduktionsspannung wurde nach der gewöhnlich geübten Methode der Glaser-Nernst'schen Zersetzungsspannungsmessung ausgeführt. Die Anordnung war also, um sie kurz zu charakterisieren, die, dass in das aus einer feinen Metallspitze als Kathode und aus einer grossen platinierten Platinelektrode als Anode mit der Vanadinlösung gebildete System eine stetig steigende Spannung durch einen geaichten Gefällsdraht geschickt wurde. Die dabei auftretenden Ströme wurden an einem in den Stromkreis eingeschalteten, sehr empfindlichen und in seiner Empfindlichkeit durch Nebenschlüsse und Vorschaltwiderstand variierbaren Spiegelgalvanometer von Edelmann abgelesen. An der Stelle, an der sich eine Unstetigkeit in der Spannungs-Stromkurve zeigte, wurde das Potential der Kathode gegen die Wasserstoffelektrode bestimmt. Das verwendete Zersetzungsgefäss, das sich sehr gut bewährte, bestand aus einem U-Rohr, das auf der einen Seite ziemlich tief unten vermittels einer engen Röhre mit Hahnverschluss mit einem weiteren Rohr verbunden war. Der Widerstand kann durch die Hahnstellung geregelt werden. Bei Verwendung dieses Zersetzungsgefässes werden die Diffusions-

ströme, die hier infolge der durch sie hervorgerufenen Änderungen der Konzentration und damit der Eigenpotentiale besonders störend wirken, sehr weitgehend vermieden. Auch vor Erschütterungen muss man zur Ausschliessung dieser Erscheinungen die Apparatur gut schützen.

Zunächst versuchte ich flüchtig die Reduktionsspannung der Vanadinsäure zu messen, obwohl schon das Eigenpotential und die äusserst leichte Reduzierbarkeit durch chemische Agentien sie für unsere Zwecke als ungeeignet charakterisierten. Die nötige Lösung in einer Konzentration von ca. $^4/_5$ Grammatomen im Liter gewann ich wieder durch elektrolytische Oxydation des Vanadylsulfates an Platinelektroden in etwa $^2/_3$ Mol. Schwefelsäure, eine bequeme Darstellungsweise, die sich in der Literatur nirgends eigens erwähnt findet. Man erhält dabei bei Schwefelsäuregegenwart eine goldgelbe, in starker Konzentration rotgelbe Lösung, die anscheinend teilweise colloidal ist; denn beim Stehen an der Luft wird sie opak und beim Kochen scheidet sie Flocken von Vanadinsäure ab. Die Zersetzungsspannungsmessung, die weiter nicht verfolgt wurde, zeigte, dass entsprechend dem chemischen Charakter der Vanadinsäure schon sehr kleine Spannungen den Durchgang relativ hoher Ströme gestatten.

Da das fünfwertige Vanadin nicht das geeignete Material ist, wurde zur Untersuchung des vierwertigen geschritten. Auch hier enthielt die Lösung etwa $^4/_5$ Grammatome Vanadin = ca. 6,6 % Vanadindioxyd und etwa $^2/_3$ Mol. Schwefelsäure. Zur Erzielung geeigneter Messungen muss man mit ziemlich grosser Galvanometerempfindlichkeit arbeiten, da man andern-

falls infolge der oben geschilderten Eigentümlichkeit der sogenannten Reduktionsspannungen den richtigen Wert leicht übersehen kann. Einige der aufgenommenen Messungen sollen hier angegeben werden.

Alle drei Röhren des Zersetzungsgefässes waren mit der Vanadinlösung gefüllt. Ich beobachtete zunächst den maximalen Ausschlag und die Ausschläge nach einer bezw. nach zwei Minuten, dann entfernte ich, ohne dass das Galvanometer ausgeschaltet wurde, die Stromquelle und las den maximalen Ausschlag, den die Polarisation hervorruft, ab. Hierauf wurden bis zum fast vollkommenen Verschwinden der Polarisationsspannung die beiden Elektroden kurz geschlossen, eine Operation, die ziemlich lange Zeit, gegen Schluss der Messung 5 — 10 Minuten, erfordert. Erst dann wurde die polarisierende Spannung gesteigert. Die Galvanometerempfindlichkeit betrug 1 Skalenteil = $3{,}04 \cdot 10^{-7}$ Ampère.

Gefällsdrahtteil in cm	Galvanometerausschlag: maximal (cf. Kurve I!)	nach 1 Min.	nach 2 Min.	Polarisation (cf. Kurve I'!)
8	18,5	4,5	3	9
9	17	4,0	3	9
10	21	4,3	3,5	10
11	20	4,5	3,5	12
12	25	5	4	13
13	28	5,5	4,5	14
15	32	7	5,8	16
16	36	7,5	6,5	16,5
17	38	8	6,8	17
18	40	8,5	7	18
19	37	8,5	7	19
20	43	8,5	7,2	19,5

	maximal	nach 1 Min (cf. Kurve I!)	nach 2 Min.	Polarisation (cf. Kurve I'!)
21	47	9	7,5	20
22	47	9,5	8,2	21
23	50	10,5	9	22
24		11,5	9,8	23
25	53	13	11,3	23
26	56	15,5	14	27
27	57	19	17	30
28	63	24,5	21	35
29	70	30	25,5	39
30	77	36	30	44
31	85	42	35,5	

Wie man deutlich sieht (cf. Kurve I und I'), zeigt sich zwischen 25 und 26 ein ziemlich scharfer Knickpunkt, der als Reduktionspunkt im oben geschilderten Sinn angesprochen werden darf. Das Potential der Platinspitze wurde beim Teilstrich 25 durch Kompensation mit einem Helmholzelement von sehr grossen Elektrodendimensionen zu — 0,41 Volt bestimmt.

Vollkommene Übereinstimmung ergab eine weitere Messung, bei der mit noch grösserer Galvanometerempfindlichkeit: 1,76 . 10^{-8} Ampère / Skalenteil gearbeitet wurde.

Gefällsdrahtteil in cm	Galvanometerausschlag: maximal	nach 1 Min. (cf. Kurve II!)	nach 2 Min.
15	111	23	14,5
16	117	24	15
17	125	25,5	16,5
18	130	26	16
19	141	27	19
20	147	28	18
21	148	28	18,5

Gefällsdrahtteil in cm	maximal	nach 1 Min. (cf. Kurve II!)	nach 2 Min.
22	158	30	19,5
23	168	31	21
24	175	33	23
25	188	37	26,5
26	195	42	31
27	200	47	36
28	205	54	43
29	214	62	50
30	220	71	58

Bei 24 bezw. 25, wo der Knickpunkt liegt (siehe Kurve II), waren die Potentiale — 0,42 und — 0,40 Volt.

Um die Diffusion noch weiter auszuschliessen und um dadurch vielleicht noch genauere Werte zu erzielen, wurde die Platinspitze zunächst in ein eng ausgezogenes, offenes Röhrchen gesteckt und dieses erst in das Schenkelrohr getaucht. Die Messungen gaben im wesentlichen das auch früher beobachtete Bild (cf. Kurve III!). Die Galvanometerempfindlichkeit war 3,19 . 10^{-8} Ampère pro Skalenteil.

Gefällsdrahtteil in cm	Galvanometerausschlag: nach 1 Min.	nach 2 Min.	Polarisation (cf. Kurve III!)
10	45	31	78
12	53	36,5	90
15	56	42	116
17	59	47	134
18	62	48	142
19	64	49	151
20	68	53	160
21	70	55	174
22	72	56	190

Gefällsdrahtteil in cm	nach 1 Min.	nach 2 Min. (cf. Kurve III!)	Polarisat.
23	72?	58	205
24	77	62	225
25	81	66	250
26	95	77	<300
27	116	89	
28	122?	105	
29	163	142	

Endlich sei erwähnt, dass derselbe Wert für den Knickpunkt auch bei Versuchen erhalten wurde, bei denen nur eine Minute depolarisiert wurde und auch bei solchen, bei denen gar keine Depolarisation vorgenommen, sondern die angelegte Spannung ohne Stromunterbrechung gesteigert wurde. Die bei den vielen von mir ausgeführten Versuchen beobachteten Zahlenwerte sollen hier, um nicht eintönig zu werden, weggelassen werden.

Um zu demonstrieren, dass bei Werten oberhalb dieser Reduktionsspannung in der Tat schon ein bedeutend grösserer Strom durch die Lösung geht, wie beim Fehlen des Vanadins wurde beim Potential — 0,14 Volt, während die Kathodenspitze einmal in die Vanadinlösung und einmal in eine 14 %ige Schwefelsäurelösung, also Lösungen von annähernd gleichen Widerständen, die Anode hingegen in beiden Fällen in Vanadinlösung tauchte, das Verklingen der Ausschläge beobachtet. War beim Vanadin tatsächlich eine weitgehende Stromwirkung vorhanden, so mussten in der Vanadinlösung die Ausschläge bedeutend grösser bleiben, wie in der schwefelsauren. Wie die folgenden Zahlen zeigen, hat der Versuch dies ausgezeichnet bestätigt und gezeigt, dass in der Tat in

der Vanadinlösung der Strom zur Reduktion verwendet wird, wozu natürlich eine viel grössere Strommenge nötig ist, wie zur einfachen Polarisation der Kathode in der Schwefelsäure.

Vanadinlösung:

Zeit	Skalent.	Zeit	Skalent.	Zeit	Skalent.
sofort } 1 Min. }	ausser dem Gesichtsf.	14	58	25	42
2	155	15	57	26	41
3	115	16	55	27	40
4	111	17	53	28	39
5	93	18	51	29	39
6	86	19	49	30	38
8	77	20	48	31	38
9	73	21	46	32	37
10	69	22	45	33	36
11	66	23	44	34	35
12	64	24	43	35	34
13	61			36	33

Schwefelsäurelösung;

sofort	280	2	34	4	24
1 Min.	52	3	27	5	20

fällt weiter.

Weniger glatt wie die Bestimmung des Zersetzungspunktes beim Vanadylsulfat verliefen die Messungen beim dreiwertigen Vanadin. Es konnte in den Lösungen, die $^2/_5$ Grammatome Vanadin und $^1/_2$ Mol. Schwefelsäure enthielten, kein anderer Wert, wie der, welcher der Wasserzerlegung entspricht, gefunden werden, wie das folgende Zahlenbeispiel zeigt.

Die drei Röhren waren mit der Vanadinlösung gefüllt, nach den Ablesungen wurde 2 Minuten kurz-

geschlossen; die Galvanometerempfindlichkeit betrug 1 Skalenteil = $3{,}04 \cdot 10^{-7}$ Ampère.

Gefällsdrahtteil in cm	Galvanometerausschlag: maximal	nach 1 Min.	nach 2 Min.
5	12	7,5	6,5
6	12	6,5	5,2
7	14	6,5	5,2
8	15,5	6,5	5,5
9	18	6,8	5,8
10	20,5	7,3	6,2
11	23	7,8	6,5
12	26	8,9	7,0
13	31	11,8	9,2
14	40	20	16
15	57	37	30
16	75	54	47
8	13	2	1
14	37	16	12

Die Messung der kathodischen Polarisation in der Nähe des Knickpunktes gab

bei Teilstrich 12 : $e_h = -0{,}015$ Volt
bei Teilstrich 13 : $e_h = -0{,}005$ »
bei Teilstrich 14 : $e_h = +0{,}025$ »

Es müsste also hier eventuell Wasserzersetzungspunkt und Vanadinreduktionspunkt zusammenfallen. Diese Möglichkeit wird durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht, dass die praktische Reduktion von dreiwertigen zu zweiwertigem Vanadin am Platin nur bei gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff vor sich geht. Dafür, dass der Vanadinreduktionspunkt oberhalb des Wasserstoffzersetzungspunktes liegt, ergab sich bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurve oberhalb des Potentials o kein Hinweis. Wichtig ist

in diesem Zusammenhang auch, dass eine Vanadolösung von platiniertem Platin, das im Gegensatz zum blanken Platin keine Überspannungserscheinungen zeigt, unter stürmischer Wasserstoffentwicklung oxydiert wird. Daraus folgt umgekehrt, dass die praktische Reduktion des dreiwertigen Vanadins und die Wasserzersetzung, etwa das gleiche Potential benötigen.

Da somit am Platin der Reduktionspunkt nicht ganz eindeutig festzulegen war, wurde die entsprechende Bestimmung am Blei vorgenommen. Ich will hiebei darauf hinweisen, dass infolge der spezifischen Eigenschaften der einzelnen Metalle der Reduktionspunkt für Platin und Blei nicht der gleiche ist. Die dazu verwendeten Bleispitzen wurden so hergestellt, dass ein einseitig zugeschmolzenes enges Röhrchen, das mit reinstem Blei gefüllt war, mitsamt dem geschmolzenen Blei in der Flamme ausgezogen wurde. Nach dem Abfeilen des Glases lag die Spitze frei. Eine Messung zur Bestimmung des Überspannungswertes des verwendeten Bleis sei wiedergegeben:

Die Werte wurden nach 2 Minuten abgelesen, dann wurde sofort kompensiert und bis zur fünften Minute kurzgeschlossen. Die Galvanometerempfindlichkeit betrug 1 Skalenteil = $3{,}03 \cdot 10^{-6}$ Ampère.

Gefällsdrahtteil in cm	Galvanometerausschlag nach 2 Min.	gemessenes Potential
40	— 18	— 0,19 Volt
42	— 4,2	— 0,16 »
44	— 2,8	— 0,125 »
46	— 1,8	— 0,09 »
48	— 1,3	— 0,055 »
50	— 0,9	— 0,015 »

Gefälls-drahtteil in cm	Galvanometerausschlag nach 2 Min.	gemessenes Potential
51	— 0,8	+ 0,01 Volt
52	— 1	0,035 »
55	— 0,8	0,090 »
57	— 0,6	0,13 »
59	— 0,3	0,17 »
61	— 0,3	0,21 »
62	0	0,225 »
63	+ 0,9	0,25 »
64	1,9	0,265 »
65	3,7	0,285 »
66	10	0,295 »
67	21	0,30 »
68	28	0,305 »
69	35	0,315 »
70	39	0,33 »
72	48	0,365 »

Bei 65 = + 0,285 Volt liegt also ein scharfer Knick und von hier an steigen die Potentiale auch nur viel langsamer, erst bei 84, wo das Potential + 0,525 Volt betrug, wurde die Wasserstoffentwicklung beobachtet.

Dieselben Werte fand ich auch, wenn ich nicht kurzschloss.

Bei der Messung der Vanadinlösung zeigten die Kurven zwei Unstetigkeitspunkte, von denen der eine mit dem Überspannungswert zusammentrifft; der andere kann als der gesuchte Reduktionspunkt gedeutet werden. Abgelesen wurde von Minute zu Minute; die Galvanometerempfindlichkeit war $3{,}04 \cdot 10^{-7}$ Ampère. Die Bleielektrode wurde erst nach dem Verbinden mit der Stromquelle eingetaucht.

Gefälls-drahtteil in cm	Galvanometer-ausschlag	Gemessenes Potential
14,5	—10,7	
15	— 9,9	
16	— 8,5	
17	— 7,2	
18	— 6,1	
19	— 5,1	
20	— 3,8	+0,13 Volt
21	— 2	
22	— 0,9	0,165 »
23	+ 1,8	
24	4,2	
25	9,0	
26	16	0,26 »
27	24,2	
28	34	0,30 »
29	66	0,315 »
30	112	
31	181	0,325 »
32	251	0,330 »

Der Reduktionspunkt würde demnach hier, eine Reihe von Kontrollmessungen gaben denselben Wert, bei 24 = + 0,21 Volt liegen, der Wasserzersetzungswert liegt wieder etwa bei + 0,30 Volt (cf. Kurve IV!).

In der gleichen Weise, wie das Eigenpotential und die Reduktionsspannung der Vanadinlösungen, wurde andererseits auch für die Lösung eines Dinitrokörpers in Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure die entsprechenden Werte zu bestimmen versucht. Die verwendete Lösung enthielt 2—3 % Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 [1]) und 3 % Schwefelsäure. Das Potential, das

1) Dass die Polynitrokörper im allgemeinen ungefähr gleichen

diese Lösung einer platinierten Platinelektrode erteilte, betrug 0,36—0,40 Volt. Um bei der Messung der Zersetzungsspannung einen konstanten Wert für die Arbeitselektrode, die Anode, zu bekommen, wurde statt der platinierten Platinelektrode, die in der alkoholischen Lösung ganz unkonstant war, eine Bleisuperoxydelektrode genommen. Doch hielt auch diese ihr Potential nicht konstant, auch dann nicht, als sie eine mit Schwefelsäure gefüllte Tonzelle getaucht und erst diese in die Lösung gesenkt wurde. Genügende Konstanz ergab sich erst, als bei Verwendung eines vierfachen Schenkelrohres mit zwei Hähnen die erste Röhre mit der alkoholischen, schwefelsauren Dinitrotoluollösung gefüllt war, die zweite Röhre mit Alkohol und Schwefelsäure, die dritte und die vierte nur mit Schwefelsäure. In dieser vierten Röhre hing die Tonzelle, in der sich die Bleisuperoxydanode befand. Eine Messung sei angeführt! Es wurde nicht kurzgeschlossen, die Ablesung erfolgte von Minute zu Minute, die Galvanometerempfindlichkeit betrug 3,04 . 10^{-7} Ampère pro Skalenteil.

Gefälls-drahtteil in cm	Galvanometer-ausschlag	Gemessenes Potential
60	1,5	— 0,38 Volt
62	2	
64	2,5	
66	2,9	
68	3,5	
70	4,5	— 0,165 »
71	5,5	— 0,145 »

Depolarisationswert haben, hat Penchaud de Bottens (Z. f. El. 8. 335) gezeigt.

Gefälls-drahtteil in cm	Galvanometer-ausschlag	Gemessenes Potential
72	8	— 0,125 Volt
73	10,5	— 0,105 »
74	13	
75	19	
76	25	
77	32	
78	41	
79	53	
80	63	+ 0,01 »
81	75	
82	82	
83	103	

Ein relativ scharfer Unstetigkeitspunkt (cf. Kurve V!) findet sich bei 71 = — 0,145 Volt, der allenfalls als der erste Reduktionspunkt des Dinitrotoluols angesehen werden kann. Eine weitere Unstetigkeit ist bei Skalenteil 78, bei dem das Potential der Wasserstoffentwicklung liegt, ganz schwach angedeutet. Diesen Punkt erhält man bei Herabsetzung der Galvanometerempfindlichkeit schärfer, doch tritt jetzt der erste Punkt sehr zurück, da die Änderung der Galvanometerempfindlichkeit auch eine Veränderung der Stromstärken verursacht.

Die Bedeutung dieser sogenannten Reduktionspunkte für die später ausgeführten Elektrolysen liegt darin, dass für einen guten Reduktionsverlauf der Reduktionspunkt des organischen Körpers unterhalb des Reduktionspunktes der höheren und überhalb des Reduktionspunktes der niederen Vanadinstufe liegen muss. Denn nur so ist praktisch die in der Einleitung für den theoretischen Fall entwickelte Möglich-

keit gegeben, dass der elektrische Strom primär nur den Wasserstoffüberträger bis zu dem konstant bleibenden Potential, bei dem die Reaktion mit dem organischen Körper erfolgt, reduziert, diese organische Substanz hingegen nicht angreift. Kombinieren wir die Messungen am Vanadin und am Nitrokörper, so sehen wir, dass dieser günstige Fall bei uns vorliegt. Das Eigenpotential der Vanadylstufe liegt nämlich, um zusammenzufassen, bei — 0,76 Volt und ihr Reduktionspotential bei — 0,40 Volt, das Reduktionspotential des Vanadisulfates etwa bei 0 Volt und das des Polynitrokörpers bei — 0,145 Volt. Ein Gemenge von vier- und dreiwertigem Vanadin muss also die Umsetzung in dem gewünschten Sinn bewirken. Wie die ausgeführten Reduktionsversuche, die ich im Folgenden beschreiben will, zeigen, hat sich dies völlig bestätigt.

B. Reduktionsversuche.

Allgemeines.

Zur Untersuchung gelangten die nachstehenden Verbindungen: Dinitrotoluol 1 : 2 : 4, m-Dinitrobenzol, Dinitrotolul 1 : 2 : 6, Dinitrophenol 1 : 2 : 4, Trinitrotoluol 1 : 2 : 4 : 6 und Pikrinsäure und anhangsweise Jodbenzol und p-Jodnitrobenzol. Dabei bediente ich mich im allgemeinen der im Folgenden näher beschriebenen Anordnung. Die Kathodenflüssigkeit befand sich in einem ziemlich engen Becherglas oder Porzellanbecher, um einen besseren Einblick in die Vorgänge während der Elektrolyse zu gewinnen, während der Anodenraum durch eine Tonzelle, die

in der Mitte der Kathodenflüssigkeit stand, gebildet war. In die Tonzelle wurde durch einen zweifach durchbohrten Gummistopfen, dessen eine Bohrung zur Sauerstoffableitung diente, eine Bleielektrode mit einem Führungsstab aus Messing fest eingesetzt. Die Rührung konnte dadurch direkt mit der Tonzelle vorgenommen werden. Eigens sei darauf hingewiesen, dass der Messingstab bis über den Gummi mit Blei umlötet war, um den Eintritt anderer Metalle ausser Vanadin in die Lösung zu verhindern. Die Kathoden wurden in Mantelform womöglich aus Drahtnetz ausgebildet, andernfalls hatten die Bleche zahlreiche Bohrungen. Die Strommenge, die zugeführt wurde, war überall, wo nichts anderes bemerkt ist, etwas mehr wie die zur Reduktion einer Nitrogruppe zum Amin theoretisch nötige. Um während des Versuches die kathodischen Potentialverhältnisse studieren zu können, wurde der eine Schenkel eines zweimal rechtwinkelig gebogenen Hebers, dessen Enden zu feinen Spitzen ausgezogen waren, an die Rückseite der Kathode angelegt. Kapillaren zu verwenden, wie es Haber tut, ist bei dem geringen Widerstand des Elektrolyten und der in Betracht kommenden Genauigkeit nicht nötig. Der andere Schenkel tauchte in ein mit einfach normaler Schwefelsäure gefülltes Glas, in das auch der Schenkel einer gleichfalls mit einfach normaler Schwefelsäure beschickten Merkurosulfatelektrode gebracht wurde. Die elektromotorische Kraft der so gebildeten Kombination wurde durch Kompensation bestimmt. Die gemessenen Werte habe ich unter Zugrundelegung des Wertes der Merkurosulfatelektrode — 0,69 Volt auf die Wasserstoffelektrode umgerechnet. Im Allge-

meinen verwendete ich bei der Elektrolyse Vanadylsulfatlösungen. Zu deren Herstellung reduzierte ich reinste, geschmolzene und im Schmelzfluss erstarrte Vanadinsäure mit schwefeliger Säure unter Zugabe der doppelten Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure und trieb dann die überschüssige schwefelige Säure durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme wieder aus. Als Anodenflüssigkeit benutzte ich etwa dreifach normale Schwefelsäure. Das Studium wurde mit der Untersuchung des Dinitrotoluols 1 : 2 : 4 begonnen.

I. Reduktion des Dinitrotoluol 1 : 2 : 4.

a) Reduktion am Platin.

Das Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 wählte ich deshalb als erstes Versuchsobjekt, da in ihm die beiden vorhandenen Nitrogruppen durch ihre verschiedene Orientierung zur Methylgruppe von vornherein eine gewisse Differenzierung aufweisen und deshalb auch zu erwarten stand, dass jede zu ihrer Reduktion ein anderes Potential bedarf. Das verwendete Dinitrotoluol war teils von Kahlbaum bezogenes reines Präparat, teils stellte ich es selbst nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg [1]) her, teils gewann ich es durch mehrmaliges Umkristallisieren des technischen Kahlbaum'schen Produktes aus Alkohol. In jedem Falle zeigte es den Schmelzpunkt 70°. Zunächst versuchte ich, in wässriger Suspension in der Kälte zu arbeiten, doch zeigte sich dabei, dass selbst nach Zuführung der dreifachen Strommenge das Dinitro-

1) Ann. 155. 14.

toluol fast unangegriffen geblieben war. Das Vanadin hingegen hatte sich teilweise bis zum Vanadosulfat reduziert, wie ich daraus konstatieren konnte, dass die Lösung Kupfersulfat zu Kupfer reduzierte [1]). Deshalb arbeitete ich bei allen folgenden Versuchen in der Wärme und behielt dies auch bei, als ich Lösungsmittel anwendete, weil auch hier, wie zu erwarten ist, die Temperaturerhöhung von günstigem Einfluss ist. Die Verarbeitung der Lösungen ist gegenüber den gewöhnlichen Elektrolysen etwas erschwert, da man sich durch den Vanadinzusatz eines der Hauptvorteile der elektrolytischen Darstellung organischer Präparate, des Fehlens anorganischer Umsetzungsprodukte, entschlägt. Ich musste daher zunächst verschiedene Verarbeitungsverfahren prüfen. So versuchte ich nach dem Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung eine Trennung und Reinigung der Produkte durch Herstellung der salzsauren Salze in absolut ätherischer Lösung und darauffolgende fraktionierte Kristallisation bezw. Auflösen zu erreichen. Ferner probierte ich durch Abdampfen des neutralisierten Elektrolyten im Vakuum bei niederer Temperatur und darauffolgendes Ausäthern des festen Rückstandes zum Ziele zu kommen. Auch eine Trennung der Produkte durch überhitzten Wasserdampf wurde versucht. Als beste Verarbeitungsmethode, die ich auch überall, wo es nicht anders bemerkt ist, zur Anwendung brachte, hat sich die folgende bewährt. Ein etwa vorhandener fester Rückstand wurde nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert und

---

1) Piccini u. Marino, Z. f. an. Ch. 32. 55. Rutter, Z. f. El. 12. 230.

für sich behandelt. War wie in den meisten Fällen Zusatz von Alkohol erfolgt, so wurde dieser unter Kohlensäuredurchleiten auf dem Wasserbad vollkommen abgedampft. Dann wurde mit Ammoniak fast vollständig neutralisiert und mit Wasser verdünnt. Da die Monamine im Gegensatz zu den ziemlich basischen Diaminen nur schwache Basen sind, müssen ihre Salze in der nun vorliegenden Lösung weitgehend hydrolysiert sein. Man kann daher jetzt durch Ausziehen mit Äther die Monamine in recht reiner Form aus der Lösung herausholen. Nach dem alkalisch-Machen mit Ammoniak gehen die Diamine in den Äther. So erhält man eine ziemlich gute Trennung, aber man ist durch das ungünstige Teilungsverhältnis der in Betracht kommenden Körper für Äther und für Wasser gezwungen, mit ziemlich grossen Äthermengen (etwa je $^1/_2$ Liter Äther) zu arbeiten. Die Aufarbeitung des Vanadins aus der Lösung kann einfach so erfolgen, dass man nach dem Ausziehen der organischen Substanzen mit Äther zur Trockene verdampft und dann an der Luft verglüht. Das Vanadin geht dabei allmählich in Vanadinpentoxyd über.

Die ersten halbwegs brauchbaren Resultate erzielte ich in einer wässerigen Lösung von 150 ccm, die 20 gr Dinitrotoluol, 2 % Vanadylsulfat[1]) und 2 % Schwefelsäure enthielt. Die Temperatur wurde bei etwa 90° gehalten, die Stomstärke bei ca. 1 Ampère. Das Potential der Kathode, eines Platindrahtnetzes von etwa 1 qdcm Grösse, lag von vorübergehenden,

1) Der für die Vanadylsulfatlösungen angegebene Prozentgehalt ist immer auf V_2O_5 bezogen.

wohl durch Ausscheidung von festem Dinitrotoluol verursachten unwesentlichen Störungen abgesehen, ungefähr in der Gegend des Wasserzersetzungspunktes, etwa zwischen — 0,07 und + 0,05 Volt, wenn auch die Konstanz nur gering ist. Das Eigenpotential der heissen Lösung, zu dessen Messung ich, um die Polarisation zu zerstören, immer etwa 5—15 Minuten wartete, stieg von — 0,67 bald auf — 0,55 Volt und blieb dann innerhalb der Werte — 0,55 und — 0,47 ziemlich konstant. Die Farbe der Lösung ging während der Reduktion von dunkelblaugrün über olivgrün allmählich in ein schmutziges Braunrot über.

Das genauere Verhalten zeigt ein Auszug aus den Messungen während der Elektrolyse:

Zeit in Std. u. Min.	Stromst. in Amp.	Pot. in Volt.	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
0			—0,71	80	
0 10	1,1	+0,01			
0 40	1,1	0,01	—0,55		dunkelblaugrün
2 40		0,07	—0,55	70	braun
3 10	1	—0,07	—0,55	86	
3 40	0,95	+0,03			
4 10		0,07			
6 0		0,11	—0,55	76	
6 30	0,8	—0,09	—0,48	92	
8 40		—0,05	—0,47	86	braunrot
					Unterbrechg. bis z. nächst. Tag
8 50	1	—0,01	—0,49	90	
10 0	1,2	—0,01			
11 10		+0,03	—0,49	87	
15 20		0,01	—0,53		
16 20		—0,01	—0,47	84	
17		—0,03			
					Unterbrechg. bis z. nächst. Tag

Zeit in Std. u. Min.		Stromst. in Amp.	Pot. in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
17				—0,53		(Zimmertemp.)
				—0,49	86	
17	10	1,25	+0,01			
19	30		0,03	—0,50		
19	30					Schluss.

Nach dem Erkalten der Elektrolysierflüssigkeit erhielt ich 8 gr einer schmutzigbraungelben Masse, die zum grossen Teil aus Dinitrotoluol, teilweise aber auch aus dem später beschriebenen, stark verunreinigten Azoxyderivat bestand. Der ätherische Auszug der schwach sauren Lösung gab 2,5 gr eines braungelben, nach dem Abpressen auf Ton reingelben Körpers, der nach dem Umkristallisieren aus stark verdünntem Alkohol den für das 2-Nitro-4-Toluidin charakteristischen Schmelzpunkt 77—78° zeigte. Auch sonst hat er alle für das Nitrotoluidin von Beilstein und Kuhlberg [1]) angegebenen Eigenschaften. Er ist in Benzol, Äther und Alkohol, besonders in heissem, sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff kalt schwer, heiss leichter löslich, ebenso in Benzin und Ligroin. Heisses Wasser löst ziemlich leicht, kaltes schwer. Der ätherische Auszug der alkalisch gemachten Flüssigkeit lieferte 3,5 gr rotbrauner, schmieriger, harter Kristalle, die ich nach dem Abpressen auf Ton durch Destillation reinigte. Bei etwa 270° geht eine weissgelbe Flüssigkeit über, die zu rotgelben Drusen strahliger Kristalle erstarrt. Nach dem Abpressen sind sie fast farblos und schmelzen bei 98°. Wie dieser Ver-

1) Ann. 155. 14.

flüssigungspunkt zeigt auch die von Witt[1]) angegebene Toluylenblaureaktion, dass wir es mit dem 2 : 4-Toluylendiamin zu tun haben. Erwärmt man nämlich eine Probe mit etwas Salzsäure, deren Dissoziation durch Zusatz von Natriumacetat zurückgedrängt ist und einigen Körnchen Nitrosodimethylanilin oder p-Amidodimethylanilin schwach, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, die bald in ein sehr schönes Blau übergeht. Erwähnt sei, dass ich beobachtete, dass das Toluylendiamin mit Pikrinsäure ein in sehr schönen Nadeln kristallisierendes, in Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze leicht lösliches, tief rotbraun gefärbtes Pikrat bildet, das sich beim Erhitzen zersetzt.

Da bei diesem Versuch bei der hohen Temperatur von 90° ziemlich viel Dinitrotoluol mit den Wasserdämpfen entwichen war, hielt ich bei einem weiteren Versuch, der im übrigen dem eben geschilderten glich, die Temperatur nur auf etwa 65—70°, wobei das Dinitritoluol eben noch geschmolzen blieb. Die Beobachtungen während der Elektrolyse und die gemessenen Potentialwerte stimmen mit denen des vorigen Versuches im wesentlichen überein. Nach dem Erkalten der Elektrolysenflüssigkeit verblieb ein brauner Rückstand, der 5,5 gr wog. Wasser löste beim Auskochen davon den grössten Teil, der aus Nitrotoluidinsulfat bestand. Ammoniakzusatz fällte in dieser Lösung 3,5 gr Nitrotoluidin. In dem ungelöst gebliebenen Teil war wieder hauptsächlich das Azoxyderivat enthalten. Mit Äther konnte ich zunächst aus der sauren Flüssigkeit 2 gr Nitrotoluidin und

1) Ber. 12. 933.

dann aus der alkalisch gemachten 3 gr Toluylendiamin gewinnen. Man sieht also, dass die Möglichkeit gegeben ist, in wässriger Lösung die partielle Reduktion zu erzielen. Nur zeigen hier die Produkte einen für die Verarbeitung in kleiner Menge unangenehmen geringen Reinheitsgrad.

Reiner wurden die Reaktionsprodukte, speziell der jeweils verbleibende feste Rückstand, als ich eine Mischung von 100 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol als Lösungsmittel verwendete. Ebenso war hier auch trotz der verhältnismässig niederen Temperatur von 60° eine grössere Gleichmässigkeit der Potentiale zu beobachten. Ein weiterer Alkoholzusatz und eine Vergrösserung des Schwefelsäuregehaltes liessen den zurückbleibenden festen Körper in grösserer Menge und in reinerer Form entstehen. Bei dem nächsten Versuch, der wieder etwas eingehender geschildert werden soll, arbeitete ich daher, wie auch bei allen folgenden Versuchen, mit Dinitrotoluol, unter den nachstehenden Bedingungen. 20 gr Dinitrotoluol wurden in 180 ccm Alkohol gelöst und dazu 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 20 ccm einer ca. 19 %igen Vanadylsulfatlösung gefügt, sodass der Gehalt der gesamten Lösung auf V umgerechnet etwa 1 %ig war, entsprechend $^1/_5$ Grammatom im Liter. Als Kathode diente das schon beschriebene Platindrahtnetz mit einer Oberfläche von 1 qdcm einseitig. Nach etwa 10 Ampèrestunden, nach welcher Zeit der Versuch über Nacht unterbrochen werden musste, setzte ich, wie in der Folge immer bei derartigen Unterbrechungen, nach längerer Elektrolysendauer, zum Ersatz der an das entstandene Amin gebundenen und in den Anodenraum gewanderten Schwefelsäure

nochmals 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu. Die Stromstärke war 1 Ampère, die zugeführte Strommenge wieder etwa die für die Entstehung von Nitrotoluidin theoretische von 17,7 Ampèrestunden. Den Verbindungsheber setzte ich bei diesem und den späteren Versuchen nur während der Messungen des Potentials ein, da anderenfalls leicht Verwässerung des Elektrolyten und Verunreinigung der Merkurosulfat-Elektrode eintritt. Die folgende Tabelle gibt die beobachteten Messungen im Auszug wieder.

Zeit in Std.	u. Min.	Stromst. in Amp.	Pot. in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
0	10	2,9	0,03		48	grün
4		2,9	0,01	—0,63		olivgrün
6		2,9	0,01			Unterbrechg. bis z. nächst. Tag.
6				—0,59	40	Zugabe von 3 ccm konz. Schwefels.
6	15	2,8	—0,01		53	dunkelolivgr.
9	45	2,8	—0,01	—0,61		
14	45		—0,01	—0,59		
17	40				70	Schluss.

Rein äusserlich unterschied sich der Versuch von den früheren dadurch, dass die Lösung während der Reduktion nicht mehr die dunkelrotbraune Farbe annahm, sondern während der ganzen Dauer hell- bis olivgrün blieb, und erst gegen Ende einen dunkleren Ton bekam. Die Potentiale blieben bei der angewandten Stromstärke von 1 Ampère, wozu 2,8—2,9 Volt Klemmspannung nötig waren, sehr konstant und lagen trotz der niederen Temperatur bei etwa —0,01 bis +0,03 Volt. Das Eigenpotential stellte sich auf ungefähr

— 0,63 bis — 0,59 Volt ein. Nach dem Erkalten konnte ich etwa 15 gr eines ganz hellbrauen Körpers abfiltrieren. Dieser bestand grösstenteils aus Nitrotoluidinsulfat (11,5 gr), das ich mit heissem Wasser auszog. Beim Erkalten schied es sich in prachtvoll glänzenden, hellen, benzidinähnlichen Blättchen ab. Durch Ammoniak führte ich es in reines 2-Nitro-4-Toluidin über, von dem ich 7 gr gewann. Der Auszug der noch schwach sauren Lösung ergab weitere 3 gr des Monamins, das zwar noch etwas unrein war, aber schon durch Abpressen auf Ton rein gelbe Farbe annahm. Die ammoniakalische Lösung lieferte etwa 1,5 gr Toluylendiamin. Der in Wasser unlösliche Teil des festen Produktes betrug etwa 5,5 gr und erwies sich bei der Untersuchung als 2,2'-Dinitro-4,4'-Azoxytoluol[1]). Seine Eigenschaften stimmen mit den in der Literatur für diesen Körper gemachten Angaben überein. Er löst sich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Hitze nur in geringem Grade auf, leicht nur in Essigester und besonders in Chloroform. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich kalt mit dunkelgelber, heiss mit rotgelber Farbe. Wasserzusatz scheidet aus dieser Lösung einen hellgelben, in Alkalien löslichen Oxyazokörper ab, dessen Untersuchung sich Brand vorbehalten hat. Aceton, Benzol und Ameisensäure eignen sich zur Umkristallisation des Dinitroazoxytoluols. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton erhielt ich mikroskopisch kleine Nädelchen in dru-

1) Besonders hervorgehoben soll werden, dass Weyprecht das 4,4'-Dinitro-2,2' Azoxytoluol als Nebenprodukt bei seinen Reduktionsversuchen gewann, während Brand und ich immer nur das 2,2'-Dinitro-4,4' Azoxytoluol erhielten.

siger Anordnung, die nur ganz schwach gelbbraun gefärbt waren. Als Schmelzpunkt wurde 167° (Literatur 164°) gefunden. Die Analyse ergab folgende Werte:

Angewendete Substanzmenge:	gefunden:	theoretischer Wert:	berechneter Wert:
0,1070 gr	0,2098 gr CO_2	53,17 % C	53,47 % C
	0,0398 » H_2O	3,8 % H	4,13 % H
0,1025 »	0,2002 » CO_2		53,26 % C
	0,0366 » H_2O		3,97 % H
0,1107 »	0,2160 » CO_2		53,20 % C
	0,0404 » H_2O		4,05 % H
0,1168 »	20 ccm N bei 17° u. 698,5 mm	17,72 % N	18,24 % N
0,1347 »	22,1 ccm N bei 15° u. 715,5 mm		18,10 % N
0,1136 »	18,8 ccm N bei 15° u. 711,5 mm		18,12 % N

Auf die Bedeutung der Entstehung eines Azoxykörpers habe ich schon Eingangs hingewiesen. Stellt man die bei diesem Versuch erhaltenen Ausbeuten an den schon sehr reinen Rohprodukten zusammen, so erhält man

7 + 3 gr Nitrotoluidin = 60 %
5,5 » Dinitroazoxytoluol = 30 %
1,5 » Toluylendiamin = 10 %

Man sieht also, dass das gesteckte Ziel, partielle Reduktion durchzuführen, bei rund 90 % des Materials erreicht ist, und dass die grössere Hälfte im Sinne der normalen Reduktion in das Monamin übergeführt wurde.

Bei dem nächsten Versuche wurde, um den Einfluss der Stromdichte zu studieren, die Stromstärke

auf 3 Ampère erhöht. Zunächst seien die Messungen wiedergegeben.

Zeit in Std. u. Min.	Pot. in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 10	+0,17		60	
0 45	0,15	—0,65		grünblau
1 55	0,11	—0,61	58	olivgrün
3 25	0,10	—0,60	65	braun-violett
				Zus. v. 3 ccm konz. Schwefels., wieder heller
5 40	0,14	—0,58	66	
6 20				hellbraun
				Schluss.

Durch die Erhöhung der Stromdichte erfolgte also auch eine Erhöhung des kathodischen Potentials. Doch hielt es sich, wie das Eigenpotential von etwa —0,65 bis —0,57 Volt, gut konstant und zwar bei 0,10 bis 0,15 Volt. Die Farbe des Elektrolyten blieb ziemlich lang grün, nur gegen Schluss wird sie bedeutend dunkeler wie beim Arbeiten mit 1 Ampère. Die erhaltenen Produkte sind die gleichen, wie bei dem vorigen Versuch, doch sind die Mengenverhältnisse der gewonnenen Körper etwas verschieden. Auch sind sie mit Ausnahme des Azoxykörpers weniger rein. Ich erhielt 8 gr Dinitroazoxytoluol, 5,5 gr Nitrotoluidin (4 gr aus dem festen Sulfat und 1,5 gr durch Ausäthern) und 2 gr Toluylendiamin. Ausserdem war etwas unverändertes Dinitrotoluol dem festen Körper beigemischt, dem es mit einer kleinen Menge heissen Alkohols entzogen werden konnte. Die hohe Stromdichte und das damit verbundene höhere Potential verringern also die Ausbeuten an Nitrotoluidin

recht beträchtlich; man darf also auch bei Vanadingegenwart nicht mit allzu grossen Strömen arbeiten.

b) Reduktion am Blei.

Nach der Ausführung der günstig verlaufenen Versuche mit Platin untersuchte ich zunächst den Einfluss verschiedener Kathodenmaterialien, teils um zu sehen, wie sich hierbei das Potential einstellen würde, teils auch in der Absicht, das zweite mögliche Nitrotoluidin (4,2) zu gewinnen. Zunächst wurden Versuche mit Blei ausgeführt. Die zur Verwendung gelangende Blei-Elektrode, die nicht eigens präpariert war, hatte eine Grösse von 20 : 7 cm, die wirksame Oberfläche betrug nach Abzug der reichlichen Lochungen auch hier, wie beim Platin, etwa 1 qdcm. Bei dem ersten Versuche arbeitete ich mit 1 Ampère. Dabei wurden folgende Messaufzeichnungen gemacht.

Zeit in Std.	Min.	Pot. u. Spannung in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels. 0	Farbe und Bemerkungen
0			—0,37?	62	
0	10	—0,03 (3,1)		62	
0	55	—0,09		60	grünlich
2	25	—0,11	—0,51	60	graugrün
2	55	—0,07		57	Unterbrechg. b. z. nächst. Tag.
2	55		—0,45		Zusatz von 2 ccm Schwefelsäure
3	05	+0,01		54	graugrün
3	35	—0,07		56	
8	35	—0,03		55	rotviolett
10	05	—0,01		53	purpurrot
12	35	+0,03		52	Unterbrechg. b. z. nächsten Tag

Zeit in Std. u. Min.	Pot. u. Spannung in Volt	Eigenpot. in Volt.	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
				Zusatz von 2 ccm Schwefelsäure
12 45	0,05		53	
16 45	0,07 (3,2)		55	
18	0,07	—0,43	53	Schluss.

Die kathodischen Potentiale sind, wie wir sehen können, viel weniger konstant und gleichmässig wie früher. Sie beginnen mit — 0,03 Volt, sinken dann bis — 0,11 Volt, um dann wieder allmählich bis auf + 0,07 zu steigen. Die Farbe des Elektrolyten bleibt nur einige Stunden grün, bezw. graugrün und geht dann über grünlichrot und violettrot schliesslich in purpurrot über. Die Elektrode hatte sich mit einem schmutzig-lila gefärbten Überzug bedeckt und auch der nach dem Erkalten abfiltrierte Niederschlag, dessen Gewicht 9 gr betrug, hatte die gleiche Farbe. Im wesentlichen bestand er aus Dinitroazoxytoluol; doch war er ziemlich verunreinigt und zwar hauptsächlich durch Aminophenole, bezw. ihre Zersetzungsprodukte. Denn sowohl die Lösung selbst, wie das Wasser, mit dem der feste Körper ausgekocht wurde, gaben deutliche Phenolreaktion, indem sie mit Eisenchlorid noch in starker Verdünnung eine purpurrote Farbe annahmen. Nach dem Abdampfen des Alkohols aus der vom festen Rückstand abfiltrierten Kathodenflüssigkeit und mässigem Verdünnen mit Wasser fielen von neuem 3 gr einer ziemlich dunklen Masse aus, aus der durch Auskochen mit Alkohol etwa 1 gr Dinitrotoluol und dann mit Wasser nach Ammoniakzusatz etwa 1,5 gr weniger reinen 2-Nitro-4-Toluidins sich erhalten liessen. Die ätherischen

Auszüge enthielten ca. 2 gr gleichfalls unreinen Toluidins, das starke Toluylenblaureaktion zeigte, und 2 gr fast reinen Toluylendiamins. Das Blei eignet sich also auch bei Verwendung von Vanadin nur wenig zur partiellen Reduktion der aromatischen Dinitrokörper. Immerhin ist eine gewisse Ausbeute an partiellen Reduktionsprodukten zu verzeichnen, während man ja, wie die vollkommen negativen Versuche Weyprechts zeigen, ohne Vanadin nur zu dem vollständig reduzierten und uncharakterisierbaren Produkten (von dem Dinitroazoxytoluol abgesehen) gelangt. Allerdings arbeitet Weyprecht auch noch dazu mit sehr hohen Stromdichten, wodurch, wie zu erwarten stand, und wie der folgende Versuch zeigt, die Verhältnisse sich noch viel ungünstiger gestalten. Dieser Verlauf der Reduktion an Blei ist weiter nicht allzu verwunderlich. Infolge der Überspannung am Blei hat nämlich das Wasserstoff hier die Tendenz erst bei so hohen Drucken sich zu entladen und einzuwirken, dass sie auch durch den anorganischen Überträger nicht mehr genügend rasch ausgeglichen werden können und dadurch der Wasserstoff nicht gleichmässig auf dem organischen Körper übertragen wird. Dann dürfte das Blei auch die Reaktionsgeschwindigkeiten ungünstig beeinflussen.

Als ich am Blei eine Stromstärke von 4 bis 5 Ampère benutzte, waren die Verhältnisse, wie schon gesagt, noch weit schlechter. Gleichzeitig traten sehr unbeständige und wechselnde Potentiale in dem grossen Intervall von $-0{,}03$ bis $+0{,}21$ Volt auf. Ein gelegentliches Ansteigen bis auf 0,53 Volt und darüber dürfte auf einen die Elektrode bedeckenden schmutzig braunen Überzug zurückzuführen sein, da

sich der Widerstand und damit die zur Erzielung von 4 Ampère nötige Spannung stark steigerte. Einzelheiten sieht man aus der folgenden Tabelle:

Zeit in Std. u. Min.	Stromst. in Amp.	Pot. in Volt	Eigenpot. in Voit	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 0			—0,37	50	
0 10	0,75	—0,03		52	hellgrün
0 15	1,5	—0,03			
0 20	4,0	—0,03	—0,45	57	
0 45	5				Pb. El. überzieht
0 50		+0,81			sich mit brauner
0 55		1,31		53	Schicht
					Widerstand wächst
1 05		1,51			rotviolett
1 15	4	0,63		53	
1 25	5	0,21			
2 20		0,07	—0,41		rotbraune Krust. auf der Pb. El.
3					Zus. von 2 ccm konz. Schwefels.
3 20		0,11		45	purpurrot
4 10		0,23	—0,49	52	
					Schluss.

Bei der üblichen Verarbeitung wurden lauter sehr unreine Produkte gewonnen und zwar 8 gr eines Gemisches von überwiegend Dinitrotoluol und Azoxykörper direkt in fester Form und aus den ätherischen Auszügen 2 gr Nitrotoluidin und 2,5 gr. Toluylendiamin.

c. Reduktion am Zinn.

Nach dem Blei prüfte ich das Zinn als Kathodenmaterial unter Verwendung einer Elektrode aus rein-

stem Metall in der bei meinen Versuchen üblichen Dimension von etwa 1 qdcm einseitiger Oberfläche. Die Stromstärke betrug 1,2 Ampère. Beim Zinn war besonders an die Möglichkeit der Entstehung des o-Nitrotoluidins zu denken, da es ja rein chemisch nach den Angaben von Anschütz und Heusler[1]) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure herstellbar ist. Doch gelang es auch hier nicht, ein anderes Toluidin wie das bei 77—78° schmelzende zu erhalten, ebenso wenig wie dies Brand bei seinen Reduktionen mit Kupfer und Salzsäure glückte. Zunächst seien die Messungen wiedergegeben.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
0 30	3,2	—0,07	57	grün
2 30	3,2	—0,05	54	blauviolett
4 30	3,5	+0,07	40	rotviolett
6 15		0,11	49	Unterbrechg. bis z. nächsten Tag.
				Zusatz von 3 ccm konz. Schwefels.
6 30	3,7	0,05	61	rotviolett
9 45	4,2	0,15	52	
12 15	5,1	0,23	42!	
15 15	5,3	0,19	59	Schluss.

Die gemessenen Potentiale schwanken also, nachdem sie vorübergehend bei —0,07 bis —0,05 Volt waren, zwischen +0,07 und +0,19, wobei aber, wie zu beachten ist, gleichzeitig ein Anstieg der Gesamtspannung von 3,5 bis 5,3 Volt zu konstatieren war. Im Allgemeinen waren aber die Verhältnisse regelmässiger wie am Blei, da der Potentialanstieg ganz ste-

1) Ber. 19. 2161.

tig erfolgte. Dementsprechend sind auch die erhaltenen Reduktionsresultate etwas besser, wenngleich auch hier wieder durch Aminophenolderivate Verunreinigung herbeigeführt wurde. Ich erhielt bei diesem Versuch 7 gr ziemlich reines Dinitroazoxytoluol, 2 gr p-Nitrotoluidin, das als Sulfat ausgefallen war, und 2 gr aus dem ätherischen Auszug, ferner 1 gr Toluylendiamin.

d) Reduktion am Kupfer.

Das letzte Kathodenmaterial, das ich in den Bereich der Untersuchung zog, war das Kupfer, das wieder in Drahtnetzform zur Anwendung kam. Die erhaltenen Resultate sind hier ganz ausgezeichnet, sogar noch weit besser, wie am Platin und zwar vor allem deshalb, weil hier die Bildung des Azoxykörpers vollkommen hintan gehalten wird. Die Farbe des Elektrolyten, der bis zum Ende schön grün blieb, das Aussehen der Reaktionsprodukte und die Ausbeuten bestätigen, ebenso wie die gemessenen Potentiale die gute Eignung des Kupfers zu derartigen partiellen Reduktionen. Nur wird die Elektrode, wie es auch bei Brand der Fall war, etwas angegriffen, sodass sie nach 5—6 Versuchen unbrauchbar ist. Um zu vermeiden, dass Kupfer in die Lösung gelangt, wurde erst nach Herstellung der Stromverbindungen das Kupferdrahtnetz eingetaucht, aber nicht mit Erfolg, wie man daraus erkennt, dass es angefressen wird und zudem nach Ende der Reduktion mit einer geringen Menge hellroten, etwas schwammigen Kupfer bedeckt war. Der Nitrokörper wirkt eben auf das Kupfer als Oxydationsmittel und der elektrische Strom schlägt aus dem dadurch gebildeten Kupfer-

salz wieder metallisches Kupfer nieder. Wir haben also in dem vorliegenden Fall in der Lösung zwei Körper, die den Reduktionsverlauf beeinflussen können, das Vanadin und das Kupfer. Dass die äusserst guten Ergebnisse dieses Versuches sich aber nur bei Vanadinanwesenheit erzielen lassen, soll später gezeigt werden! Wie sich der günstige Verlauf des Versuches, bei dem ich mit 1,5 Ampère arbeitete, schon in den Beobachtungen bekundet, zeigt ein Blick auf die Tabelle.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
0 20	3,6	—0,09	56	hellgrün
2 50	3,7	—0,11	58	Unterbrechg. b. z. nächsten Tag
3 15	3,5	—0,07	54	Zusatz von 2 ccm konz. Schwefels.
5		—0,11		
6 30	3,5	—0,13	57	hell olivgrün
11 20	3,5	—0,13	57	
11 55		Temp. erhöht		Schluss.

Was bei den gemessenen Potentialen noch besonders hervorgehoben werden muss, ist der Umstand, dass sie trotz der Stromstärke von 1,5 Ampère und der hohen Klemmspannung von 3,5 bis 3,7 Volt noch um etwa $^1/_{10}$ Volt unterhalb der am Platin gemessenen liegen. Zu bemerken ist, dass der Anfangswert sogar der positivere (—0,09 Volt) ist. Die Farbe der Flüssigkeit bleibt während des ganzen Versuches schön hell olivgrün. Aminophenol lässt sich nicht nachweisen. Der verbliebene feste Rückstand von 9,5 gr, der eine sehr helle schwach gelbe Farbe hatte, bestand nur aus Nitrotoluidinsulfat, unter das

einige Nädelchen von Dinitrotoluol gemengt waren, Azoxykörper war, wie gesagt, gar nicht vorhanden. Aus der ätherischen Lösung wurden 3 gr Nitrotoluidin und 3 gr Diamin gewonnen. Die Kupferelektrode zeigt also anscheinend eine geringe Vermehrung der Diaminbildung, wie sich dies auch in dem Vorhandensein von etwas unverändertem Dinitrotoluol ausdrückt. Aber dadurch, dass sie noch leichter wie das Platin über das gefährliche Phenylhydroxylaminstadium hinweghilft, fallen die Kondensationsprodukte ganz weg und man erhält im wesentlichen nur das Monamin, dessen Darstellung wir ja eigentlich bezwecken.

e) Reduktion mit Vanadisulfat.

Ein weiterer Versuch am Platin mit 1,5 Ampère, bei dem ich direkt eine Vanadisulfatlösung verwendete, sollte durch Zunutzemachung der grösseren Reduktionsenergie des dreiwertigen Vanadins wieder dazu dienen, eventuell das o-Nitrotoluidin zu gewinnen. Doch gelang dies auch hierbei nicht. Es wurden nur wieder die bekannten Produkte, Azoxykörper, p-Nitrotoluidin und Toluylendiamin und zwar in schlechten Ausbeuten und schlechtem Zustande erhalten, ein Umstand, der in dem grossen Intervall der Potentiale von $-0{,}09$ bis $+0{,}15$ und ihrer Unstetigkeit zum Ausdruck kam. Den Versuchsverlauf zeigt die Tabelle:

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt.	Pot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 0	(Eigenpot. —0,41 70)			
0 5	2,8	—0,07	65	
0 20	2,8	—0,09	58	hellgrün
2 50	3,0	—0,01	58	hellbraungrün
	(Eigenpot. —0,59)			
4 00	3,5	+0,09	54	
6	3,6	0,15	52	rotviolett
8	3,5	0,03	58	Unterbrechg. b. z. nächsten Tag.
8	(Eigenpot. —0,57)			Zusatz von 2 ccm konz. Schwefels.
8 10	3,3	0,05	58	
10 50	3,2	0,07	54	purpurrot
11 50	3,0	0,13	50	
12 10				Schluss.

Da bei diesem Versuch die Aminophenolreaktion besonders deutlich auftrat, wollte ich hier das Phenol in Substanz fassen. Dabei ging ich nach dem Verfahren von Lumière und Seyewitz, das auch Gattermann [1]) verwandte, vor. Die Lösung wurde neutralisiert und eingedampft und der feste Rückstand dann mit konzentrierter Natriumsulfitlösung zur Freimachung der Base behandelt. Doch konnte ich kein freies Aminophenol bekommen, sondern nur etwas Nitrotoluidin.

f) Kontrollversuche.

Die Möglichkeit, dass die geschilderten günstigen Resultate gar nicht der Wirkung des Vanadins zuzu-

1) Ber. 26. 1849.

schreiben sind, ist von vorneherein nicht auszuschliessen. Kann man doch daran denken, dass etwa das Kathodenmaterial, die Versuchsbedingungen, die Stromverhältnisse, die Ursache der guten Ergebnisse sind. Um deshalb die Rolle, welche das Vanadin spielt, vollkommen sicher festzulegen, stellte ich Kontrollversuche unter vollkommener Belassung aller anderen Verhältnisse, lediglich unter dem Auschluss des Vanadins an. Die dabei erhaltenen Resultate zeigen vollkommen einwandfrei, dass die guten Resultate einzig und allein in der Anwendung des Vanadins als Wasserstoffüberträger und Potentialregler ihren Grund haben, dass also die Voraussetzungen, unter denen unsere Untersuchungen angestellt sind, sich bestätigen. Die nähere Besprechung der Kontrollversuche wird dies zeigen. Als Kathode kam zunächst das auch bei den vorher geschilderten Versuchen gebrauchte Platindrahtnetz zur Verwendung. Der Elektrolyt bestand aus 20 ccm 15 %iger Schwefelsäure, der in 20 ccm Vanadylsulfatlösung enthaltenen Schwefelsäuremenge entsprechend, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 180 ccm Alkohol und 20 gr Dinitrotoluol. Die Potentiale stiegen bei 1 Ampère, wozu 2,7 bis 3,0 Volt nötig waren, stetig von — 0,03 Volt bis + 0,19 Volt. Die Farbe der Lösung, die anfangs gelblich war, ging in ein nicht allzu dunkles braun über. Wegen der Einzelheiten sei auf die Messtabelle verwiesen.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
0	(Eigenpot. —0,55	53)		
0 10	2,7	—0,01	59	gelb
2 10		—0,03	58	
7 10		—0,03	60	dunkelgelb
8 10		—0,01		Elektr. hell überzog. Unterbrechg. b. zum nächsten Tag.
8 10	(Eigenpot. —0,55)			Zusatz von 2 ccm konz. Schwefels.
9		+0,03		
11	2,9	0,01	48	dunkelgelb
12	3,0	0,07	52	Überzug auf der
16		0,17	53	Elektr. hellgelb
18	3,0	0,19	54	braun Überzug gleichfalls braun. Schluss.

Die Verarbeitung, die hier durch das Fehlen des Vanadins selbstverständlich noch erleichtert war, geschah wie gewöhnlich. Nach dem Erkalten wurden 9 gr recht hellen Produktes erhalten, das in heissem Wasser ganz ungelöst blieb, also kein Nitrotoluidinsulfat enthielt. Hingegen zeigte es alle die Eigenschaften des Dinitroazoxytoluols. Das ziemlich dunkle Filtrat gab die, auch bei früheren, nicht einheitlichen Versuchen beobachtete Aminophenolreaktion. Die Ausätherung der schwachsaueren Lösung lieferte gar kein Nitrotoluidin, sondern nur 2—3 gr einer äusserst schmierigen, zähen, schwarzen Substanz, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Der alkalische Auszug führte zu 3 gr Toluylendiamin. Erwähnt sei auch, um die enge Beziehung zwischen

Potential und Aussehen der Reduktionsprodukte auch hier zu zeigen, ein Versuch, der unter den gleichen Bedingungen wie der eben beschriebene ausgeführt werden sollte, bei dem aber bei der Herstellung der Lösung anscheinend ein Fehler gemacht wurde. Hier stieg einerseits das Potential von 0,0 Volt bis auf 0,31 Volt und andererseits war das erhaltene Dinitroazoxyltoloul ganz dunkel und schmierig geworden und hatte die Lösung einen stark brenzligen Geruch angenommen. Man sieht also, dass bei der Versuchsanordnung ohne Vanadin in der Tat keine nachweisbaren Mengen von Nitrotoluidin entstehen. Besonders hervorgehoben sei die starke Vermehrung, ja sogar fast Verdoppelung des entstandenen Dinitroazoxytoluols! Man kann hieraus auch wieder deutlich erkennen, dass, wie schon öfters betont, die Wirkung des Vanadins in der Tat bei der Nitroso- und Hydroxylaminstufe einsetzt. Der organische Körper gelangt so über ein Stadium, in dem er als schlechter Depolarisator wirkt, hinweg, ohne dass — das Konstantbleiben des Potentials ist der sinnfällige Ausdruck dafür — neue Reaktionen einzusetzen brauchen.

Der eben geführte Nachweis für die Wirkung des Vanadins an Platinelektroden genügt noch nicht für das Kupfer, da wir es hier ja jetzt mit einer löslichen Elektrode zu tun haben. Es wurde deshalb ein analoger Kontrollversuch auch für das Kupfer in der wie früher zusammengesetzten Lösung und zwar wieder bei 1,5 Ampère angestellt. Auch hier zeigten sich die gleichen Potentialbeobachtungen wie am Platin, indem das Potential, statt konstant zu bleiben, von — 0,11 bis + 0,05 Volt stetig anstieg, wie man

des Näheren aus der folgenden Tabelle entnehmen kann.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 10	3,7	—0,09	56	hellgelb
1 40	3,7	—0,11	67	
2 50	3,6	—0,07	58	
5 10		—0,01	54	braungelb
7 40	3,7	—0,01	62	Unterbrechg. b. z. nächsen Tag.
				Zusatz von 1 ccm konz. Schwefels.
8	3,6	—0,07	62	gelbbraun
9	4,2	—0,01	58	anscheinend steigt
11	4,0	+0,03	57	der anodische Widerstand durch
11 30		0,05	73	Abfallen von Pb von der Anode.
11 55				Schluss.

Aus dem erkalteten Elektrolyten fielen direkt 9 gr eines braungelben Körpers aus, der aber ausschliesslich aus Dinitroazoxytoluol bestand, Nitrotoluidinsulfat war gar nicht vorhanden. Vanadinzusatz dreht also die Verhältnisse völlig um. Das Filtrat, das wieder deutlich die Aminophenolreaktion gab, lieferte bei der Ausätherung in saurem Zustande 3 gr nicht kristallisierender, zäher, schwarzer Masse, ohne eine Spur von Nitrotoluidin, in alkalischen 2 gr unreinen Diamins. Noch deutlicher wie am Platin tritt es also hier am Kupfer in Erscheinung, dass es einzig und allein der Vanadinzusatz ist, der die geschilderten günstigen Versuchsresultate bedingt. Zur Erklärung des Unterschieds zwischen Platin und Kupfer können wir — und dazu sind wir wohl berechtigt — annehmen, dass die Kupferelektrode bei Vanadingegenwart

ihrerseits noch katalytisch einwirkt und zwar vermutlich durch Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Hydroxylamin und Vanadin einerseits und Nitroso- und Hydroxylaminstufe andererseits zu Gunsten des die Aminbildung verursachenden Vorgangs.

g) Reduktion bei niederer Überträgerkonzentration.

An diese Kontrollversuche lässt sich wegen der ganz ähnlichen Resultate ein Versuch anschliessen, den ich am Platin mit einer Vanadinkonzentration von etwa $^1/_{20}$ Grammatom im Liter gegenüber der gewöhnlichen angewendeten von etwa $^1/_5$ mit 1,2 Ampère durchführte, ohne dass ich sonst eine Veränderung der Bedingungen vornahm. Die beobachteten Daten sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Zeit in Std.	u. Min.	Pot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0	10	—0,03	65	
2	10	—0,03	61	grau-olivgrün
5	40	—0,01	59	rotbraun
8	40	+0,03	60	rotviolett
				Unterbrechung bis zum nächsten Tag.
				Zusatz von 2 ccm konz. Schwefelsäure
10	40	0,01	62	rotviolett
14	40	0,03	59	
15	10			Schluss.

Die Potentiale hielten sich also hier, wohl durch die vorhandene, wenn auch kleine Vanadinquantität bedingt, recht konstant bei — 0,03 bis + 0,03 Volt. Die Farbe der Lösung hingegen, in der sich Amino-

phenol nachweisen liess, ging in kurzem in rotviolett über. Auch wurde nach etwa 5 Ampèrestunden das Einsetzen einer ganz schwachen Wasserstoffentwicklung konstatiert, die bis zum Schlusse anhielt[1]). 8 gr sofort ausgefallener Körper bestand nur aus ziemlich reinem Dinitroazoxytoluol und enthielt kein Nitrotoluidinsulfat. Auch in der Lösung liess es sich nicht nachweisen. Der Versuch lehrt also, dass zum glatten Verlauf der Wasserstoffübertragung nicht, wie es für den ideal verlaufenden Fall denkbar wäre, nur ganz kleine Mengen von Vanadin nötig sind, sondern, dass eine schon relativ beträchtliche Konzentration erforderlich ist. Diese Beobachtung stimmt mit einer späteren überein, wobei noch weitere Vermehrung des Überträgers eine vorher nur schlecht verlaufende Reaktion zu einer guten machte. (Vgl. Trinitrotoluol!)

II. Reduktion des m-Dinitrobenzols.

a) Reduktion am Platin.

Die Tatsache, dass beim Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 die partielle Reduktion geglückt war, gab noch keine vollständige Gewähr dafür, dass dies auch beim Dinitrobenzol der Fall sein müsse. Beim Dinitrobenzol sind nämlich im Gegensatz zum Dinitrotoluol die beiden Nitrogruppen völlig gleichwertig und gleich leicht reduzierbar und können daher wohl auch bei ein und demselben Potential zusammen der Reduktion

1) Es ist anzunehmen, dass dies auch bei den Versuchen ohne jeden Vanadinzusatz der Fall war und dass hier die Wasserstoffentwicklung nur übersehen wurde. Dass sie nicht auch bei den normal verlaufenden Versuchen hat stattfinden können, beweisen schon die quantitativen Stromausbeuten.

verfallen. Wie die Versuche zeigen, gelingt es aber auch hier zum Monamin zu gelangen. Die Anordnung und Bedingungen, unter denen ich arbeitete, blieben etwa die gleichen wie beim Dinitrotoluol. Zu 18 gr Dinitrobenzol in 180 ccm Alkohol gab ich nämlich 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 25 ccm 15 %iger Vanadylsulfatlösung zu. Die Verhältnisse während der Elektrolyse gleichen denen beim Dinitrotoluol, wie die Messungen und Beobachtungen zeigen.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 10	2,75	0,01		55	grün
2 20	2,8	0,03	—0,61	46	hell olivgrün
					Unterbrechg. b. z. nächsten Tag.
2 20			—0,63		
4 30	2,9	0,03		53	Zusatz v. 3 ccm konz. Schwefels.
6 40		0,03	—0,63	55	olivgelbgrün
13	3,0	0,03			braungrün
					Unterbrechg. b. z. nächsten Tag.
13			—0,63		
13 10	2,9	0,03		60	
16 40	2,85	0,03	—0,61	53	Schluss.

Nach dem Erkalten schieden sich nur 4 gr feste Substanz aus, die in heissem Wasser fast ungelöst blieb. Ammoniak färbt dieses Filtrat zwar gelb, aber ein Niederschlag entstand nicht. Deshalb elektrolisierte ich nach Zusatz von 10 gr Dinitrobenzol und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure das Filtrat des Elektrolyten noch 10 Ampèrestunden weiter, um so das

Ausfallen des anscheinend sehr leicht löslichen Nitroanilinsulfates zu erreichen. In der Tat schieden sich jetzt nach Beendigung der Elektrolyse, die bis zum Schlusse wieder beim Potential 0,03 Volt vor sich ging, 7 gr eines braunen Körpers aus. Nach der Entfernung von etwas Dinitrobenzol durch wenig heissen Alkohol liess er sich in heissem Wasser fast völlig lösen. Durch Ammoniak wurden 4,5 gr fast reines Nitroanilin ausgefällt, das nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 114° aufwies. Nach dem Abdampfen des Alkohols fiel etwa 1 gr Dinitrobenzol aus. Das schwach saure Filtrat lieferte beim Ausziehen mit Äther nochmals 7 gr m-Nitroanilin in Form brauner, etwas schmieriger Kristalle. Die alkalisch gemachte Lösung gab an den Äther 1—2 gr eines dunklen zähflüssigen Öles, das zwar nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, aber durch die Bildung von Bismarckbraun beim Diazotieren sich als Phenylendiamin charakterisierte. Der anfangs zurückgebliebene feste Rückstand bestand aus Dinitroazoxybenzol, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton bezw. Benzol in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 145° (Literatur 146,5°) erhalten wurde Die Analyse ergab folgende Werte:

Angewendet 0,1242 gr
gefunden 0,2276 gr CO_2 = 49,97 % C
und 0,0336 gr H_2O = 3,01 % H
Theoretischer Wert: 50,00 % C und 2,77 % H
Angewendet 0,1467 gr
gefunden 26,4 ccm N bei 17,5° u. 723 mm
= 19,80 % N
Theoretischer Wert = 19,44 % N.

Mit den Literaturangaben über Dinitroazoxybenzol [1]) decken sich auch die Umkristallisationsfähigkeit aus starker Ameisensäure und konzentrierter Salpetersäure und die Umlagerungsmöglichkeit zum Dinitrooxyazobenzol. Durch mehrstündiges Erhitzen des Dinitroazoxybenzols mit der drei- bis vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 140° konnte ich die Umlagerung vollziehen. Durch Umkristallisieren aus etwas verdünntem Alkohol erhielt ich keine sehr reinen Kristalle, sodass der Schmelzpunkt bei 167° gegenüber dem angegebenen von 173° [2]) lag.

b) Reduktion am Blei.

Weit weniger günstig sind auch beim Dinitrobenzol die Ergebnisse bei Elektrolysen an einer Bleikathode. Bei einem Versuch, den ich in einem wie gewöhnlich zusammengesetzten Elektrolyten mit 30 gr Dinitrobenzol und 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure ausführte, blieben die Potentiale in den ersten 8 Ampèrestunden bei 1,5 bis 1,6 Ampère ziemlich regelmässig bei — 0,07 bis + 0,03 Volt, stiegen dann aber bis zu 0,33 Volt und konnten auch durch Herabsetzung des Stromes auf 1 Ampère nicht wieder zum Sinken gebracht werden. Das zweite Anzeichen für ein schlechtes Versuchsresultat, die Art der Farbenänderung des Elektrolyten, der bald dunkelbraun geworden war, trat gleichfalls in Erscheinung. Einzelheiten gibt der folgende Auszug wieder:

1) Eine Zusammenstellung findet sich bei Brand, Ber. 38. 4014.
2) Ber. 18. 2552.

Zeit in Std.	u. Min.	Stromst. in Amp.	Spann. Pot. in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0				—0,45	50	
0	10	1,1	2,8 —0,01		60	
1			—0,07		60	hellgrün
1		1,5	3,1 —0,07			
1	30		3,2 —0,05	—0,51	58	olivgrün
2	30		2,9 —0,07			hellbraun
2	40	1,6	3,3 —0,01			
4	40		3,3 +0,13		62	immer dunkler
6		1	2,6 0,03			
8	30		0,13		60	dunkelbraun
						Unterbrechg. b. z. nächsten Tag.
						Zusatz von 5 ccm konz. Schwefels.
8	40	1,1	2,9 0,03		57	dunkelbraun
9	40		0,11		58	
10	40		2,9 0,21		55	
14			2,9 0,17		50	
17			3,0 0,29		54	Unterbrech. b. z. nächsten Tag.
						Zusatz von 2 ccm konz. Schwefels.
17	10	1,1	3,1 0,31		57	
19	40		3 0,27		52	
20	40	1	3,1 0,31		54	
22	40		3,2 0,33		56	
25	20		3,0 0,25		58	
26						Schluss.

Die Produkte wurden in recht unreiner Form erhalten. Ein Gemisch von unverändertem Dinitrobenzol mit etwas Dinitroazoxybenzol im Gewicht von 13 gr fiel nach dem Erkalten direkt aus. Aus der schwachsauren Lösung konnte ich 4 gr Nitroanilin und aus der alkalisch gemachten 5 gr nicht kristallisierbaren Phenylendiamin ausäthern.

III. Reduktion des Dinitrotoluol 1 : 2 : 6.

Von zweifach nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen untersuchte ich schliesslich noch das 1 : 2 : 6 Dinitrotoluol, bei dem gleichfalls die NO_2-Gruppen vollständig gleichwertig sind. Ich verwendete Kahlbaum'sches umkristallisiertes Präparat vom Schmelzpunkt 65°. Die Lösung bestand aus 100 ccm Alkohol, 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 10 gr Dinitrotoluol und 20 ccm 12 %iger Vanadylsulfatlösung (Gesamtlösung enthält ca. $^1/_4$ Grammatom Vanadin). Als Kathodenraum diente in diesem Fall eine Tonzelle, während der Anodenraum aussen im Becherglas war. Ich führte die Reduktion am Platin mit 1,6 Ampère aus. Die wesentlichen Beobachtungen während der Elektroskope enthält die Tabelle:

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Amp.	Pot. in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 10	2,2	0,15		52	grün
1 30		0,09		59	olivgrün
3 10		0,05	—0,49		
4 30	2,3	0,11		54	braungrün
5 30		0,03		72	Schluss.

Bei der Verarbeitung schieden sich zunächst 7 gr eines Körpers von ziemlich hellem Aussehen direkt ab. Aus-

kochen mit heissem Wasser löst davon alles bis auf 1 gr. Der ungelöste Teil liess sich aus Benzol in feinen Nadeln umkristallisieren und zeigte dann den für das 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol charakteristischen Schmelzpunkt 187°. Ammoniak fällt aus dem wässrigen Filtrat Nitrotoluidin aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 91° zeigt. Der Ätherauszug der saueren Lösung lieferte nochmals 1,5 gr Nitrotoluidin. Aus der basisch gemachten Lösung ging in den Äther 1 gr eines schwarzen etwas schmierigen Körpers, der durch Destillation (Siedepunkt etwa bei 290°) und Waschen mit Äther fast weisse Farbe annahm. Bei 99° beginnt er sich zu bräunen, bei 103° schmilzt er. Er ist also das Toluylendiamin 1 : 2 : 6, wie ich auch durch die Herstellung eines Toluylenblaus nachweisen konnte.

Nach den bis jetzt behandelten Dinitrokörpern wollte ich die partielle Reduktion der Pikrinsäure, die besonders interessant ist, ausführen. Da aber hier die beabsichtigte Reduktion anfangs misslang, wurde, um den Einfluss der Phenolgruppe bezw. der 3 Nitrogruppen unabhängig voneinander zu prüfen, zunächst noch der Reduktionsverlauf beim 1 : 2 : 4 Dinitrophenol und beim 1 : 2 : 4 : 6 Trinitrotoluol untersucht.

IV. Reduktion des Dinitrophenol 1 : 2 : 4.

Das verwendete Kahlbaum'sche Präparat zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 113°. Die Zusammensetzung des Elektrolyten war 9 gr Dinitrophenol, 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 100 ccm Alkohol und 20 ccm 20 %iger Vanadinsulfatlösung. Die hohe Vanadinkonzentration von $^2/_5$ Grammatom Vanadin gegen die

gewöhnliche von $^1/_5$ wurde angewendet, weil die Vorversuche mit Pikrinsäure die Konzentrationserhöhung wünschenswert hatte scheinen lassen. Doch wird man beim Dinitrophenol auch mit dem niedrigeren Vanadingehalt gute Resultate erzielen können. Elektrolisiert wurde mit 1,2 Ampère wieder am Platindrahtnetz. Die Konstanz der Potentiale ist gut.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 10	2,3	—0,03		70	wird grün
1 10		+0,03		59	dunkler
3 30		—0,01	—0,57	54	bräunlich
4 45	2,5	—0,03		58	
6 30	2,5	+0,01		57	Schluss.

Die Platinkathode war mit einer feinen Schicht eines graublauen Körpers überzogen, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblaugrüner Farbe löste. Fester Rückstand blieb in der Lösung nicht, hingegen konnte ich aus der saueren Lösung und aus der alkalisch gemachten den gleichen rotbraunen, sehr harten Körper ausäthern und zwar in der Menge von 1 gr bezw. 4 gr. Umkristallisieren aus Wasser führte ihn in hellbraungelbe Nadeln über, die einen deutlich süssen Geschmack hatten. Der Schmelzpunkt lag zunächst unscharf bei etwa 82°; als ich über Nacht über Schwefelsäure stehen liess, stieg er auf 142°. Dies stimmt mit den Angaben über das 2 - Amino - 4 - Nitrophenol überein [1]). Bei 80 — 90° schmilzt dieses nämlich in der kristallwasserhaltigen, bei 142—143° in der kristallwasserfreien Form. Weil die Ausätherung, die ziemlich schwer vor sich ging,

1) Ann. 105. 72.

noch unvollständig war, versuchte ich, die essigsauer gemachte Lösung zu konzentrieren. Doch blieb dies erfolglos, da Verschmierung eintrat.

Die oben angedeuteten Schwierigkeiten bei der Reduktion der Pikrinsäure scheinen also, wie man am Dinitrophenol sieht, weniger durch die Phenolgruppe wie durch die 3 Nitrogruppen hervorgerufen zu werden.

V. Reduktion des Trinitrotoluol 1 : 2 : 4 : 6.

a) Reduktion am Platin.

In der Tat wurden die Schwierigkeiten der Reduktion bei Körpern mit 3 Nitrogruppen durch die ersten Versuche über das Trinitrotoluol bestätigt. Anfangs versuchte ich die Reduktion meines Trinitrotoluols, das den richtigen Schmelzpunkt 82° zeigte, am Platin unter den gewöhnlichen Bedingungen, nämlich in einer Lösung von 20 gr Trinitrotoluol in 180 ccm Alkohol unter Zusatz von 20 ccm ca. 20 %iger Vanadylsulfatlösung und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei 1,2 Ampère auszuführen. Ich will zunächst die während der Elektrolyse gemachten Beobachtungen zusammenstellen:

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 20	3,2	—0,05	54	hellgrün
4	3,3	—0,03	53	oliv hellgrün
7 15	3,5	+0,31	59	dunkel olivgrün
				Unterbrechg. b. z. nächsten Tag.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt.	Pot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
				Zusatz von 2 ccm konz. Schwefels.
7 20	3,8	0,23 (0,05 bei 0,3 A)	54	
9	4,3	0,31	48	braun
12	4,1	0,35	52	dunkelbraun
12 15			erhöht	Schluss.

Die Diskussion dieser Beobachtungen zeigt, dass das Potential während des ersten Drittels der theoretischen Strommenge von 14,6 Ampèrestunden einen niederen und konstanten Wert hat und dass sich ebenso lang die Farbe olivgrün hält. Dann erfolgt aber ein rapider Anstieg und gleichzeitig wird die Lösung dunkel. Die Zunahme des Potentials dürfte teilweise auf die Widerstandsvergrösserung des Elektrolyten, die sich durch das Ansteigen der Gesamtspannung bis auf 4,3 Volt ausdrückt, zurückzuführen sein. Nach dem Erkalten blieb eine braungelbe, zähflüssige, äusserst klebrige Masse zurück, deren Aufarbeitung gar nicht vorgenommen wurde, da sich kein geeignetes Kristallisationsmittel fand. Nur soviel wurde festgestellt, dass man nach gutem Abpressen auf Ton etwas von dem später besprochenen Dinitrotoluidin durch Auskochen mit Wasser erhält. Die Ausätherung der schwach saueren Lösung gab von diesem Toluidin gleichfalls nur 3 gr.

b) Reduktion am Kupfer.

Dieser wenig gute Verlauf am Platin veranlasste mich, die Elektrolyse am Kupfer, mit dem ich ja beim Dinitrotoluol so ausgezeichnete Resultate erhalten hatte, vorzunehmen. Als ich zunächst alle Bedin-

gungen wie beim vorigen Versuch beliess, gelang auch hiermit die Elektrolyse nur schlecht. Das Potential schwankt, wie die Tabelle zeigt, bei einer Spannung von 4,0 bis 4,4 Volt in dem grossen Intervall von — 0,17 bis + 0,23.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0 15	4,0	—0,17	55	hellgrün
3	4,1	—0,15	51	
5	4,1	—0,03	50	olivgrün
6 30	4,3	+0,15	56	dunkel olivgrün
9	4,3	0,13	58	Unterbrechg. b. z. nächsten Tag.
9 10	4,4	0,11	56	Zusatz von 2 ccm konz. Schwefels.
10 30	4,2	0,19	50	
11 30	4,2	0,13	52	dunkelbraun
12 30				Schluss.

An Reduktionsprodukten wurden die gleichen und etwa die gleichen Mengen wie am Platin erhalten, sodass sich eine Besprechung erübrigt.

Ganz anders wurde der Verlauf bei dem folgenden Versuch, bei dem die Konzentration des Trinitrotoluols und vor allem des Vanadin vergrössert war. Der Elektrolyt bestand jetzt aus 35 gr Trinitrotoluol, 35 ccm 25 $^0/_0$iger Vanadylsulfatlösung (= $^2/_5$ Grammatome Vanadin), 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Alkohol. Als Kathode diente wieder Kupfer, die Stromstärke betrug 1,3 Ampère. Die Potentiale, die vorher bis 0,4 Volt variiert hatten, hielten sich jetzt bei dem sehr kleinen Wert von etwa — 0,4 Volt in dem engen Intervall von 0,06 Volt konstant und die Farbe der Lösung war am Schluss noch braun-olivgrün. Da die

notwendige Klemmenspannung gerade hier sich stark veränderte, so zeigt sich besonders deutlich die ziemlich weitgehende Unabhängigkeit des kathodischen Potentials von der Gesammtspannung bei Gegenwart von Vanadinsalzen. Die grosse Verschiedenheit in dem Versuchsverlauf erkennt man leicht aus einem Vergleich der bei den vorausgehenden Versuchen wiedergegebenen Beobachtungen mit den in der folgenden Zusammenstellung angeführten, auf diesen Versuchen bezüglichen.

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
0 10	3,8	—0,43	60	hellgrün
2 30	4,3	—0,43	58	hellgrün
				Unterbrechg. b. z. nächsten Tag
2 45	3,6	—0,43	62	
7 45	3,7	—0,40	55	bräunlichgrün
10 45	3,5	—0,37	48	Unterbrechg. b. z. nächsten Tag
11	3,5	—0,39	56	
15	3,4	—0,37	52	Unterbrechg. b. z. nächsten Tag.
				Zusatz von 3 ccm
15 15	2,9	—0,37	57	konz. Schwefels.
16 30	3,3	—0,39	58	
18				Zusatz von 2 ccm
19	3,0	—0,35!	56	konz. Schwefels.
20	3,0	—0,15!	58	Schluss.

Besonders erwähnenswert ist bei diesem Versuch, die im vorhergehenden nie beobachtete, theoretisch aber zu erwartende Tatsache, dass das Ende der Reaktion durch einen plötzlichen, starken Potentialanstieg

der hier 0,2 Volt betrug, signalisiert wurde. Vielleicht kommt dies daher, dass wir beim Trinitrotoluol im Gegensatz zu den übrigen Versuchen ein vollkommen einheitliches Reduktionsprodukt erhalten, das erst mit den Einsetzen des höheren Potentials zur weiteren Reduktion gelangt wäre. Die erkaltete Flüssigkeit enthielt keine Spur von dem früher beobachteten zähen, sondern 4 gr von einem rein gelben körnigen Körper. Die Aufarbeitung der Lösung konnte hier nach dem Abdampfen des Alkohols durch einfaches Verdünnen der stark konzentrierten schwefelsauren Lösung mit Wasser erfolgen. Hiebei schieden sich 23 gr von dem gelben Körper ab. Er zeigte folgende Löslichkeitsverhältnisse: In Methyl- und Aethylalkohol, in Aceton, Eisessig und Essigester ist er sehr leicht löslich, leicht in Benzol und Chloro- und Chloroform, schwer, auch in der Hitze, in Benzin und Ligroin. Aus Wasser, wässrigem Alkohol oder am besten aus etwa 30 bis 40 %iger Essigsäure, in welchen Mitteln er heiss leicht, kalt schwer löslich ist, lässt er sich umkristallisieren. Dabei fällt er aus Wasser bezw. wässrigem Alkohol in feinen, ziemlich hellgelben, aus Essigsäure in etwas grösseren, mehr orangefarbenen Nadeln aus. Die Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop zeigt, dass wir es mit stark doppelbrechenden, gerade auslöschenden Kristallen zu tun haben. Bei der Schmelzpunktsbestimmung beobachtete ich bei etwa 108° Sinterung und bei 127° Zusammenschmelzen zu einer zähen Flüssigkeit, die erst bei etwa 150° dünnflüssig wird. Obwohl Flürscheim ein ähnliches Verhalten beim Dinitroanilin beschrieben hat [1]), wollte ich mich doch

1) J. f. pr. Ch. 71.

vergewissern, ob ich es nicht mit einem Gemisch der beiden denkbaren Dinitrotoluidine zu tun hätte und kristallisierte deshalb eine grössere Menge nach einander aus Wasser, wässrigem Alkohol und schliesslich unter grossem Materialverlust aus 50 bis 60 %iger Essigsäure um; doch blieb der Schmelzpunkt konstant, der Körper war also einheitlich. Sowohl nach den Erfahrungen der früheren Elektrolysen, wie nach der nur für die Reduktion einer Aminogruppe ausreichenden angewandten Strommenge, wie nach den Eigenschaften des Körpers, haben wir es unbedingt mit einem Dinitrotoluidin zu tun. Auch die Analyse zeigt dies völlig exakt.

Angewendete Substanzmenge	gefunden	theoretischer Wert	berechneter Wert
0,1839 gr	0,2884 gr CO_2	42,66 % C	42,8 % C
»	0,0672 gr H_2O	3,56 % H	4,05 % H
0,2086 gr	41,2 ccm N bei 17,5° u. 723 mm	21,32 %	N21,73 % N
0,0804 gr	15,2 ccm N bei 16° u. 726 mm		21,36 % N
0,1586 gr	31,6 ccm N bei 18° u. 716 mm		21,65 % N

Die übrigen Körper, die allenfalls noch in Betracht kämen, müssten folgeude Analyseszahlen liefern:

	Diamidonitrotoluol	Tetranitroazoxytoluol	Dinitrodiamidoazoxytoluol
C	50,32 %	41,38 %	48,6 %
H	5,39 %	2,46 %	4,0 %
N	25,16 %	20,69 %	24,3 %

Im Widerspruch zu alldem steht nun, dass die beiden möglichen Nitrotoluidine mit ganz anderen Schmelzpunkten beschrieben sind und zwar schmilzt das 4-Amido-2,6-Dinitrotoluidin, über das sich eine

Reihe von Angaben [1]) finden, bei 171° und das 2-Amidoderivat, das Hollemann [2]) erst kürzlich als Nebenprodukt des p-Dinitrotoluidins erhalten und beschrieben hat, bei 155°. Um zu einer Entscheidung über die Konstitution zu kommen, machte ich den Versuch, durch Diazotieren und darauffolgendes Verkochen mit Alkohol zu einem Dinitrotoluol zu gelangen. Die Diazotierung, die bei derartigen Aminen mit mehreren sauren Substituenten immer grosse Schwierigkeiten macht [3]), nahm ich nach Hollemanns Angaben vor. Ich löste die Substanz in der 10fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure und versetzte mit dem gleichen Volumen Wasser. Unter steter Kühlung mit Eiswasser gab ich dann etwas über die theoretische Menge Natriumnitrit zu. Darauf schüttete ich sofort die Lösung etwa in das gleiche Volumen 96 %igen kochenden Alkohol. Hiebei fand zwar starkes Aufbrausen statt, aber die entweichenden roten Dämpfe und der intensive Geruch nach Salpetrigsäureester zeigte, dass die Diazotierung schlecht verlaufen war. Die erhaltene rote Flüssigkeit trug ich darauf in Wasser ein, wobei sich eine rot gefärbte, ölige, später zu Flocken erstarrende Masse abschied. Bei der darauf folgenden Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes ging nur eine sehr kleine Menge eines weissen, bei dem Erkalten in feinen glänzenden Nadeln kristallisierenden Körpers über. Der Schmelzpunkt dieses Körpers stieg auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther und aus Alkohol nicht über 65°. Dieser

1) z. B. Ber. 3. 217. und Ber. 13. 242.

2) Receuils des Pays-Bas 16. 424.

3) cf. z. B. Kurt Beysen: Dissert. Freiburg 1891.

Schmelzpunkt und das Verhalten der Substanz weisen mit ziemlicher Schärfe auf das 1 : 2 : 6-Dinitrotoluol hin. Wir hätten es demnach bei dem durch die Elektrolyse erhaltenen gelben Körper mit dem 4-Amido-2,6-Dinitrotoluol zu tun. Dass für diesen Körper aber ein ganz anderer Schmelzpunkt wie der gefundene in der Literatur angegeben wird, habe ich schon betont. Leider war ich durch äussere Umstände verhindert, diesen Widerspruch zu klären, doch ist diese Arbeit schon von anderer Seite in Angriff genommen. Auf jeden Fall steht aber fest, dass partielle Reduktion stattgefunden hatte, und diese Konstatierung ist es ja, um die es sich in der vorliegenden Arbeit handelt.

VI. Reduktion der Pikrinsäure.

Die partielle Reduktion der Pikrinsäure hatte ich, wie schon angegeben, vor der des Dinitrophenols und des Trinitrotoluols mit geringem Erfolg versucht. Auch Elbs und Weyprecht haben nur wenig günstige Resultate erzielt, und auch die rein chemischen Methoden sind nicht sehr gut. Erst mit dem bei der Reduktion der genannten Körper gewonnenen Erfahrungen gelang es mir, das gewünschte Ziel auch hier zu erreichen. Der Verlauf der einzelnen Versuche sei kurz geschildert!

a) Reduktion am Platin.

Da ich annahm, dass die Reduktion der Pikrinsäure eventuell schon bei einem niederen Potential einsetzen könnte, ging ich bei meinem ersten Versuch nicht vom vierwertigen Vanadin aus, wie gewöhnlich, sondern wendete ein durch Elektrolyse

teilweise zur fünfwertigen Stufe oxydierte Lösung an, welche dem Platindrahtnetz das Potential — 0,95 Volt erteilte. Schon nach 3—4stündiger Elektrolyse der Lösung, die aus 20 gr Pikrinsäure, 20 ccm 20 %iger Vanadinlösung, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 180 ccm Alkohol bestand, mit 1 bis 1,1 Ampère bei 50 bis 55° wuchs das Eigenpotential bis — 0,55 Volt. Die Kathodenpotentiale lagen anfangs bei — 013 Volt, stiegen aber schon in der ersten Viertelstunde auf das Potential der Wasserstoffentwicklung, die auch trotz der niederen Stromdichte nach wenigen Stunden einsetzte. Die Farbe der Flüssigkeit schlug gleich nach Stromschluss in schmutzigbraun um und wurde immer dunkler und schliesslich rotbraun. Den Verlauf im Einzelnen zeigt die Tabelle:

Zeit in Std.u.Min.		Stromst. in Amp.	Spann. Pot. in Volt	Eigenpot. in Volt	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
0	03	1,1	—0,13	—0,85	53	braungelb
0	15	1,1	2,7 +0,01	—0,77	53	Kathode beschlagen
0	30		2,75 0,03	—0,76		immer brauner
0	45	0,95				
1	20		2,7 —0,01	—0,73	51	
3	35		2,7 0,05	—0,61	46	Wasserstoffentwicklung Unterbrechg. bis z. nächst. Tag
3	35			—0,59		Zusatz von 3 ccm konz. Schwefels.
3	45	1	0,01		53	rotbraun
7	30		—0,01	—0,55		
10	15		2,7 0,01			
13	15		2,7 0,01	—0,50		Schluss.

Nach dem Abdampfen des Alkohols und Versetzen der Lösung mit Wasser fiel zwar ein schmutzig dun-

kelbrauner Körper aus, dessen Gewicht fast 20 gr betrug, aber wir haben es grösstenteils mit unveränderter Pikrinsäure und amorphen Substanzen zu tun. Nur einige wenige rote Nädelchen waren darunter, die den Schmelzpunkt der Pikraminsäure zeigten.

Da es möglich schien, dass die hohe Temperatur die Zersetzung und Kondensation der entstandenen Produkte bewirkte, führte ich einen Versuch bei Zimmertemperatur aus. Doch waren hierbei die Resultate noch ungünstiger, weil sich die Elektrode mit ausgeschiedener Pikrinsäure dicht überzog und die Wasserzersetzung einen noch grösseren Teil des Stromes verbrauchte und infolgedessen noch mehr Pikrinsäure ganz unverändert blieb.

Die nach diesen Versuchen ausgeführten Untersuchungen über die im vorausgehenden beschriebenen Körper, Dinitrophenol und Trinitrotoluol hatten den günstigen Einfluss hoher Konzentration an Vanadin und organischem Depolarisator gezeigt. Deshalb arbeitete ich bei einer weiteren Elektrolyse am Platin mit einer Lösung von 30 gr Pikrinsäure, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 35 ccm ca. 28 %iger Vanadinlösung ($^2/_5$ Grammatome Vanadin) und 180 ccm Alkohol. Da aber die Wasserstoffentwicklung schon nach einer Stunde einsetzte und die Flüssigkeit wieder die schmutzigbraune Farbe angenommen hatte, brach ich diesen Versuch ab.

b) Reduktion am Kupfer.

Die erwähnten günstigen Resultate erzielte ich erst, als ich die Elektrolyse an einem Kupferdrahtnetz bei 1,2 Ampère in einer Lösung ausführte, die wie die oben erwähnte zusammengesetzt war. Ein

Blick auf die Zusammenstellung der Messungen zeigt, dass wir jetzt wieder ganz andere Verhältnisse, wie vorher haben:

Zeit in Std.	u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt	Temp. in Cels.°	Farbe und Bemerkungen
0	15	2,6	—0,43	59	hellgrün
1			—0,41	61	bleibt hellgrün
2			—0,37	62	
3			—0,33	59	olivgrün
6	30		—0,33	61	
9			—0,33		Unterbrech. b. z. nächsten Tag.
9	15	2,8	—0,31	60	Zusatz von 3 ccm konz. Schwefels.
10	15		—0,30	59	
14			—0,31	62	
16			—0,29	61	
17	20	2,9	—0,23	63	immer noch grün
17	40				Schluss.

Die kathodischen Potentiale sind auch hier wieder ausserordentlich nieder und halten sich fast während der ganzen Dauer der Elektrolyse konstant etwa bei — 0,33 bis — 0,31 Volt und steigen erst ganz am Schlusse auf — 0,23 Volt. Besonders bemerkenswert ist noch, dass die Lösung bis zum Schluss schön olivgrün blieb. Nach dem Erkalten der Lösung hatten sich 7 gr eines rotbraunen Körpers abgeschieden, nach Wasserzusatz fielen abermals 14 gr aus und nach dem Abdampfen des Alkohols nochmals 2 gr. Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte, dass diese einzelnen Portionen grösstenteils aus Pikraminsäure bestanden; denn ich erhielt dabei reichliche Mengen roter, federiger Nädelchen, die nur

noch schwach bitter schmeckten und sofort den richtigen Schmelzpunkt der Pikraminsäure 168° zeigten. Auch die dunkelrote Färbung, welche die alkalische Lösung der Substanz aufweist, stimmt, ebenso wie ihre leichte Löslichkeit in Alkohol und besonders in Benzol, Eisessig, Chloroform und konzentrierten Säuren mit dem Verhalten [1]) der Pikraminsäure überein. Durch Ausäthern der sauren Lösung wurde nochmals fast 1 gr. Pikraminsäure erhalten. Der Versuch, der alkalisch gemachten Lösung mit Benzol allenfalls entstandenes Diaminophenol zu entziehen, wurde durch zu starke Emulsionsbildung verhindert.

c) Kontrollversuch.

Trotzdem beim Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 schon nachgewiesen war, dass auch am Kupfer nur bei Vanadinzusatz günstige Resultate zu erzielen sind, wurde auch hier wieder, besonders deshalb, weil am Platin keine richtige Reduktion eintrat, ein Kontrollversuch am Kupfer ohne Vanadin angestellt, während die übrige Zusammensetzung des Elektrolyten, ebenso wie die Stromstärke und die Temperatur gleich blieben. Auch diese Elektrolyse war wieder vollkommen beweisend für den ausgezeichneten Einfluss des Vanadins. Schon die Beobachtungen während der Elektrolyse zeigen den grossen Unterschied gegenüber dem vorigen Versuche.

1) Beilstein II. 732. Ann. 88. 281.

Zeit in Std. u. Min.	Pot. in Volt	Temp. in Cels. ⁰	Farbe und Bemerkungen
0 30	—0,33	59	gelb
1 30	—0,35	60	
3 30	—0,27	62	orange
5 30	—0,19		
7 15	—0,15	61	
8 30	—0,03	63	hellbraun
9 30	+0,05	64	Unterbrechung b. z. nächsten Tag
			Zusatz von 3 ccm konz. Schwefelsäure
9 45	+0,13	56	braun
10 30	—0,19	58	
12	—0,03	57	
13	—0,01	63	
14 30	—0,19	62	
17	—0,07	60	
18 30	—0,05	61	Schluss.

Nach dem Erkalten und Wasserzusatz fielen zwar 20 gr fester Körper aus, doch bestand er nur aus amorphen Massen und unveränderter Pikrinsäure. Pikraminsäure war darunter nicht zu sehen, ja Ammoniak gab damit nicht einmal die charakteristische blutrote, sondern nur eine schmutzigbraune Färbung. Wegen der geringen Löslichkeit der Pikraminsäure in der verdünnt alkoholischen schwefelsauren Lösung brauchte diese nicht mehr weiter untersucht zu werden. Man kann hier wieder konstatieren, dass auch an Kupferelektroden erst der Vanadinzusatz den einheitlichen Reduktionsverlauf bewirkt.

Anhang.

VII. Reduktion des Jodbenzols und des p-Jodnitrobenzols.

Anhangsweise prüfte ich dann noch die Verwendbarkeit der Vanadinverbindungen für die Übertragungselektrolyse an zwei weiteren Beispielen aus anderen Körperklassen. Einmal versuchte ich, ganz im Gegensatz zu der im Vorhergehenden ausgeführten Benutzung des Vanadins als schwaches Reduktionsmittel, mit seinen tiefen Reduktionsstufen die Reduktion des sehr schwer reduzierbaren Jodbenzols auszuführen. Dann bewerkstelligte ich, wieder mehr unter Anlehnung an die Untersuchungen über die Polynitrokörper, die partielle Reduktion des p-Jodnitrobenzols.

Was zunächst die Reduktion des Jodbenzols, um die sich schon Mathes [1]) unter Verwendung von Quecksilberkathoden vergeblich bemüht hatte, betrifft, so muss konstatiert werden, dass sie bei der gegebenen Versuchsanordnung völlig erfolglos blieb. Die verwendete Lösung bestand aus 10 gr Jodbenzol, 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 20 ccm 25 %iger Vanadylsulfatlösung (= $^2/_5$ Grammatome Vanadin) und 100 ccm Alkohol. Als Kathode diente eine unpräparierte Bleimantelelektrode. Die Stromstärke be-

1) Rudolf Mathes: Doktordissertation München 1904.

trug 1 Ampère, die Temperatur 30 bis 35°. Bei der Elektrolyse wurde bald Wasserstoff entwickelt und das vierwertige Vanadin ging, wie ich durch Reduktion von Kupfersulfat zu metallischem Kupfer nachweisen konnte, in die zweiwertige Stufe über. Benzol war, selbst nach Zuführung der zweifachen theoretischen Strommenge beim Abblasen der Flüssigkeit mit Wasserdampf nicht nachzuweisen. Dass eine günstige Versuchsanordnung, wie Luftausschluss, Verwendung anderer entsprechend präparierter Kathoden, doch zum Erfolg führen könnte, scheint mir nicht ausgeschlossen, da die sehr grosse Reduktionsenergie der Vanadosalze eigentlich vollauf genügen muss.

Erfolg hingegen, wenn auch nicht ganz in dem gewünschten Sinne, hatte ich bei der Reduktion von p-Jodnitrobenzol. Das p-Jodnitrobenzol hatte Mathes am Quecksilber elektrolytisch zu Anilin reduziert, die rein chemische Reduktion [1]) mit Schwefelammon führt hingegen zum Jodanilin. Das Jodnitrobenzol stellte ich nach den Angaben von Körner [2]) durch Nitrieren von Jodbenzol her. Es wurden zunächst in Lösungen, die 7 gr Jodnitrobenzol, 12 ccm 25 %ige Vanadylsulfatlösung, 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 100 ccm Alkohol enthielten, Versuche am Platin und Kupfer ausgeführt. Die zugeführte Srommenge betrug bei 1,2 Ampère etwa die für die Bildung von Jodanilin theoretische von 4,5 Ampèrestunden. Die folgenden Tabellen geben die Messbeobachtungen wieder:

1) Peter Griess. Zeitschrift für Chemie 1866. 218.

2) Jahresber. f. Chemie 1875. 320.

Beobachtungen am Platin:

Zeit in Std. u. Min.	Spannung in Volt	Pot. in Volt.	Temp. in Cels. °	Farbe und Bemerkungen
0 10		0,11	45	grün
0 15	3,0	0,01	57	
1 15	2,8	0,01	58	
2 15	2,8	0,07	58	
3		0,11	62	
4 35	2,8	0,51	57	graugrün Schluss.

Beobachtungen am Kupfer:

0 10	2,6	—0,11	67	grün
1 20	2,6	—0,07	66	
2 35	2,7	—0,05	62	
4 25	2,8	+0,13	67	hellgraugrün Schluss.

Die Resultate am Platin und Kupfer sind völlig analog. Am Platin ergab sich, wie man sieht, ein Potential von 0,01 bis 0,07 Volt, das in der letzten Ampèrestunde rapid auf 0,35 Volt stieg. Die entsprechenden Potentialwerte für Kupfer sind —0,11 bis 0,03 Volt und am Schlusse +0,13 Volt. In beiden Fällen scheiden sich nach dem Erkalten 5 bis 6 gr von p-Jodanilinsulfat ab, das sich aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen umkristallisieren liess. Ammoniakzusatz machte das p-Jodanilin frei, das nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° erhalten wurde. Verdünnung der stark schwefelsauren Lösung gab nochmals 1 gr Sulfat. Erwähnt sei, dass sich beim Versuch mit Platin unter das Jodanilin eine ganz geringe Quantität eines in heissem

Wasser unlöslichen braungelben Körpers untergemischt fand. In seinem Verhalten stimmt dieser Körper vollkommen mit den von Gabriel [1]) gemachten Angaben über das p-Diyodazoxybenzol überein. So ist es leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, heissem Nitrobenzol, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure in glänzenden hellen Schuppen umkristallisierten Körpers lag bei 207° gegenüber 199° nach Gabriels Angaben.

Da die Versuche von Mathes am Quecksilber ausgeführt sind und solche am Platin oder Kupfer nicht vorliegen, wurde unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen am Platin ohne Zusatz von Vanadin operiert. Dabei stellte sich dann heraus, dass man hier allein durch Verwendung der Kathode aus Platin statt aus Quecksilber die partielle Reduktion erreichen kann, wenn auch das erhaltene Produkt etwas unreiner ist und in etwas kleinerer Menge auftritt. Anilin war aber auch hier nicht entstanden. Anführen will ich noch, dass auch bei diesem Versuch in Übereinstimmung mit unseren Forderungen bei einheitlichem Elektrolysenverlauf das Potential sich konstant, wenn auch um einen kleinen Betrag höher, wie bei Vanadinzusatz hielt, nämlich bei 0,11 bis 0,17 Volt und dann in der letzten Stunde auf 0,47 Volt anstieg.

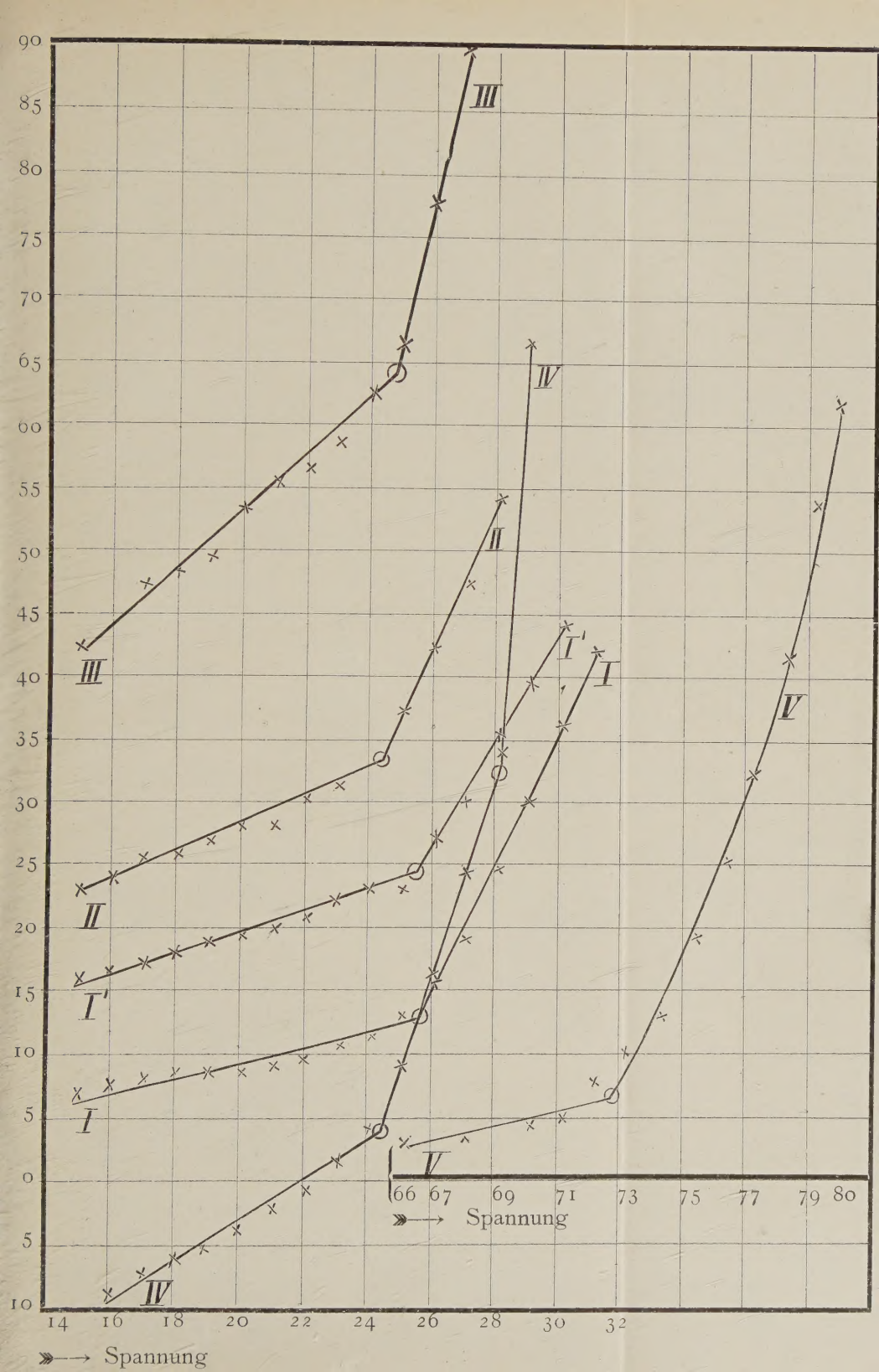
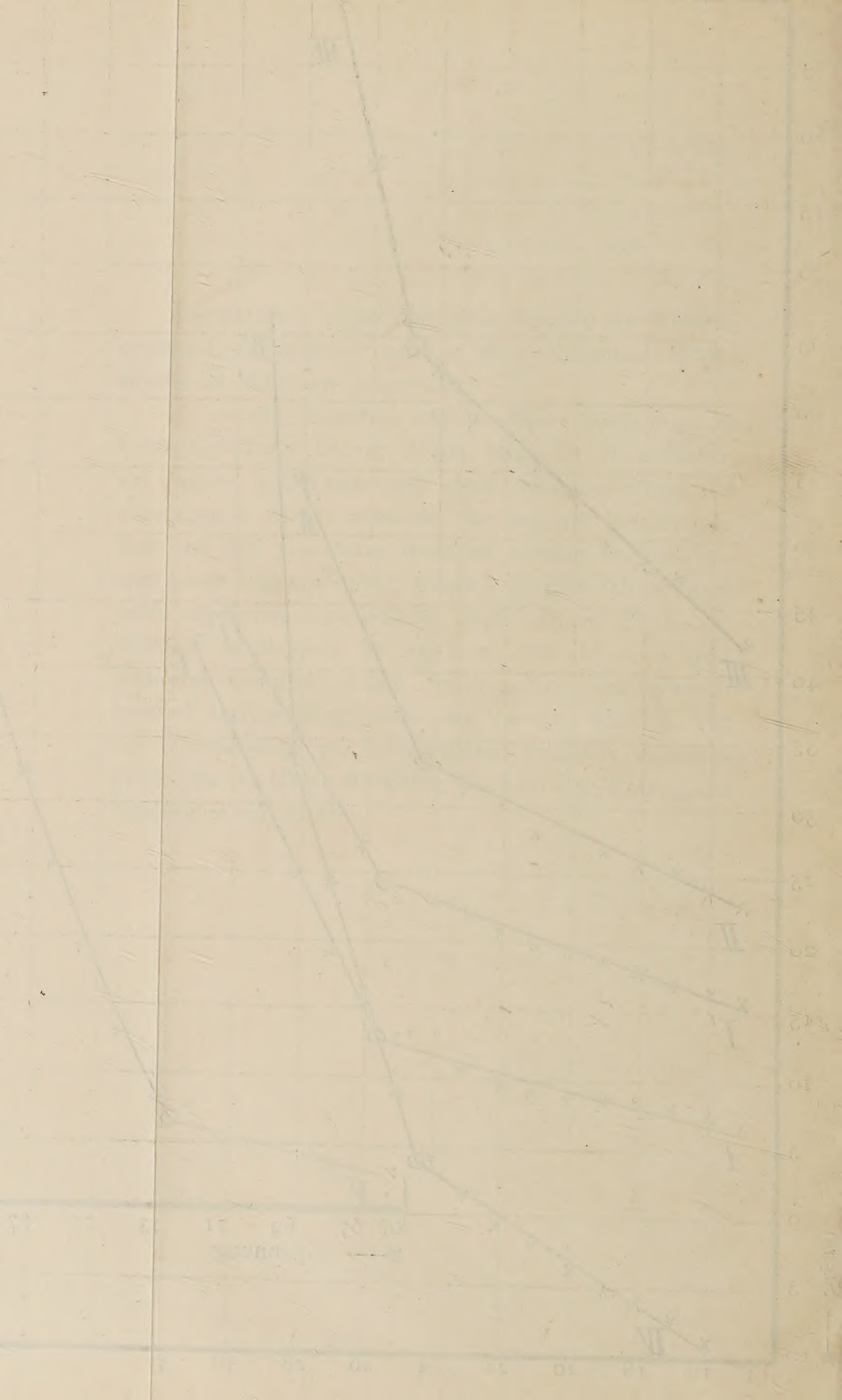
Hatte sich somit beim Jodnitrobenzol die Vanadinverwendung auch als überflüssig erwiesen, so

1) Ber. 9, 1408.

gewinnen die Versuche hierüber doch dadurch Interesse, dass sie zeigen, dass Jodanilin auf elektrolytischem Wege leicht darstellbar ist, und dass sie wieder ein gutes Beispiel für die grosse Bedeutung des Elektrodenmaterials für den Reduktionsverlauf liefern.

Vorstehende Untersuchungen wurden im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hans Hofer, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorstehende Arbeit entstand, für den mir jederzeit in Rat und Tat gewährten Beistand meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenso möchte ich meinem sehr verehrten ehemaligen Chef, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Muthmann, für das mir, wie stets, so auch während der Ausführung dieser Arbeit entgegengebrachte wohlwollende Interesse, bestens danken. Für die Überlassung der verwendeten reinsten Vanadinsäure bin ich Herrn Assistent Dr. Ludwig Weiss ganz besonders verpflichtet.


90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
5
10
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
Spannung
III
IV
II
I'
I
V
66
67
69
71
73
75
77
79
80
Spannung